

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> <p style="text-align: center;"><b>C25D 3/22, 5/06, 17/14</b></p>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 91/19833</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 26. Dezember 1991 (26.12.91)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE91/00326  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. April 1991 (19.04.91)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b>            P 40 18 649.0      11. Juni 1990 (11.06.90)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> LÖWE-LACK-WERK OTTO LÖWE GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Postfach 740, D-2200 Elmshorn (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> CLASEN, Hermann [DE/DE]; Auf dem Seif 10, D-6240 Königstein 2 (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> STRAUTMANN, Siegfried; Große Straße 6, D-4505 Bad Iburg (DE).         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.   <b>Veröffentlicht</b>  <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> </td> </tr> </table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE91/00326 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. April 1991 (19.04.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 18 649.0      11. Juni 1990 (11.06.90)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> LÖWE-LACK-WERK OTTO LÖWE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Postfach 740, D-2200 Elmshorn (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> CLASEN, Hermann [DE/DE]; Auf dem Seif 10, D-6240 Königstein 2 (DE). <b>(74) Anwalt:</b> STRAUTMANN, Siegfried; Große Straße 6, D-4505 Bad Iburg (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE91/00326 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. April 1991 (19.04.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 18 649.0      11. Juni 1990 (11.06.90)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> LÖWE-LACK-WERK OTTO LÖWE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Postfach 740, D-2200 Elmshorn (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> CLASEN, Hermann [DE/DE]; Auf dem Seif 10, D-6240 Königstein 2 (DE). <b>(74) Anwalt:</b> STRAUTMANN, Siegfried; Große Straße 6, D-4505 Bad Iburg (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>			

**(54) Title:** ELECTROLYTIC ZINC-PLATING PROCESS AND DEVICES

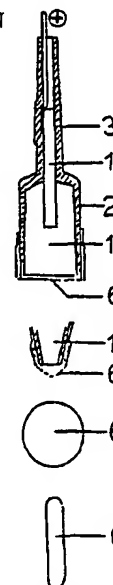
**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNGEN ZUM ELEKTROLYTISCHEN VERZINKEN

**(57) Abstract**

In order to avoid corrosion damage in the non-bath galvanizing, using hand-held electrodes, of e.g. iron adjacent to masonry, aqueous ammonia is used as the starting electrolyte and zinc as the cathode, so that only inert zinc oxide and no corrosive salts remain behind after drying. Several hand-held rub electrodes are described which render possible the use in practice of the new, simple, low-conductivity electrolyte. In the simplest case, the hand-held electrode comprises a piece of zinc wire (1) 3 mm in diameter and 40 mm long, one half of which passes hermetically (3) through the bottom of a soft plastics beaker (2) 5 mm wide so that the rim of the beaker extends 2 mm beyond the end of the wire, the free end of the wire being connected to positive (4), and the beaker holding the electrolyte (E). The electrode with its bevelled mouth can be used equally well in any position. It gives about 40 mA at 12 V, and one fill lasts for more than 5 min. Zinc plated on to polished iron (5) adheres and covers well, is ductile and is suitable for the direct application of a paint coating.

**(57) Zusammenfassung**

Um Korrosionsschäden beim badfreien Verzinken mit Handelektroden von z.B. Eisen, das an Mauerwerk grenzt, zu vermeiden, wird als Startelektrolyt wässriges Ammoniak und als Positive Zink verwendet, wobei nur inertes Zinkoxid und keine korrosiven Salze beim Eintrocknen hinterbleiben. Es werden mehrere Handreibeelektroden angegeben, die die praktische Verwendung des neuen, einfachen Elektrolyten, der nur eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit aufweist, ermöglichen. Im einfachsten Fall besteht die Handelektrode aus einem Stück Zinkdraht von 3 mm Durchmesser und 40 mm Länge (1), dessen eine Hälfte durch den Boden eines weichen Kunststoffbechers (2) von 5 mm Weite luftdicht (3) eingeführt ist, dessen Rand dieses Drahtende um 2 mm überragt, während das freie Drahtende positiv gepolt wird (4) und der Becher den Elektrolyten (E) aufnimmt. Die Elektrode mit angeschrägtem Mundstück ist in jeder Raumlage gleich gut verwendbar. Sie liefert bei 12 V etwa 40 mA und eine Füllung reicht für mehr als 5 Minuten. Die Verzinkung auf blanken Eisen (5) ist festhaftend, deckend, duktil und unmittelbar zum Lackieren geeignet.



**Beschreibung****Verfahren und Vorrichtungen zum elektrolytischen Verzinken**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren und sind zugehörige Vorrichtungen zum elektrolytischen Abscheiden festhaftender und deckender Überzüge von metallischem Zink auf Metallen, insbesondere auf Eisen oder auf Zink und auf verzinktem Eisen, hier kurz Verzinken genannt. Die erzeugte Verzinkung auf Eisen dient hauptsächlich und besonders lackiert dem Korrosionsschutz gegen atmosphärische Einflüsse. Das Verzinken schließt nachfolgend die Abscheidung aus und von unreinem oder legiertem Zink ein.

Es sind zahlreiche Rezepturen für die wäßrigen Elektrolytlösungen, hier kurz Elektrolyte genannt, bekannt, die als Bad dienen, in das die negativ gepolten, zu verzinkenden Gegenstände und die positiv gepolten Elektroden aus Zink eintauchen. Vorgeschlagen wurden für ein badfreies Verzinken von Hand geführte Elektroden, sogenannte Handelektroden, bei denen Bürsten, Schwämme, Filze und pastenbildende Mittel als Träger für den wäßrigen Elektrolyten dienen. Allen bekanntgewordenen Elektrolyten ist gemeinsam die Verwendung nicht flüchtiger Säuren oder der nichtflüchtigen Alkalibasen und von elektrolytisch besonders gut leitenden Salzen, sogenannten Leitsalzen. Der Tendenz des Zinks zur nadelligen Abscheidung (Dendrite) wird durch die besondere Rezeptur (stoffliche Zusammensetzung aus vielen Komponenten, Abstand und Flächenverhältnis der Elektroden, elektrische Spannung und Stromdichte, Säurestärke, Temperatur usw.) und die Bewegung des Bades beziehungsweise der Elektroden, beim badfreien Verzinken durch reibende Bewegung der Handelektroden (sogenannte Reibeelektroden) auf der zu verzinkenden Fläche, entgegengewirkt.

Für die Reparatur von Schadstellen auf verzinkten oder lackierten Eisenblechen, insbesondere an Kraftfahrzeugen, sind derartige Elektrolyte und Handelektroden empfohlen worden. Dabei greifen die stark sauren oder alkalischen Elektrolyte noch vorhandene Verzinkungen schnell an und führen ebenso wie schon kleinste Reste der Salze zur Rostbildung an ungeschützten Stellen, wohin der Elektrolyt unkontrolliert abläuft. Ferner sind die bekannten Handelektroden nicht für jede Flächenkontur und Raumlage und nicht für Engstellen geeignet, sie verletzen mechanisch die Lackierung in der Umgebung der Reparaturstelle und dezimieren die erzeugten Verzinkungen. Außerdem greifen die Elektrolyte die Zink-elektrode im stromlosen Zustand an.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen korrosionsfreien Elektrolyten zu finden. Insbesondere soll für Reparaturzwecke ein badfreies Grundierungsverzinken gefunden werden, das die vorgenannten Übelstände nicht aufweist. Als ganz spezielle Aufgabe, die bisher noch nicht gestellt worden ist, soll ein Reparaturverzinken an solchen Eisenteilen ermöglicht werden, die an Beton oder Mauerwerk grenzen. Dafür sind die bekannten Elektrolyte gänzlich ungeeignet, weil sie Beton oder Mauermörtel zerstören und von diesen aufgesogen werden, so daß ein nicht entfernbares Reservoir rostbildender Salze entstünde.

Es wurde nun gefunden, daß eine wäßrige Lösung von Ammoniak, sogenannter Salmiakgeist, als Elektrolyt bei Verwendung von Zink als positiv gepolter Elektrode, kurz Positiver genannt, geeignet ist und die geschilderten Übelstände überwunden werden können.

Stellt man erfindungsgemäß bei z.B. 15 °C im Bad aus 10 %igem wäßrigem Ammoniak einer lotrechten Eisendrahtnegativen von 3 mm Durchmesser im Abstand von 2 mm parallel eine Zinkdrahtpositive aus einem Paar Drähten von je 3 mm Durchmesser gegenüber und elektrolysiert bei zirka 1 Volt mit 6 mA entsprechend einer elektrischen Stromdichte von 0,3 A/dm<sup>2</sup> Zinklängsschnittfläche, so wird nach einer Anlaufzeit von wenigen Sekunden, die mit einer deutlichen Wasserstoffentwicklung an der Negativen verbunden ist, eine hellgraue Verzinkung an der Negativen gebildet. Dabei ist die große Gleichmäßigkeit und die große Streuung der Abscheidung, die auch zur Verzinkung der Rückseite der Negativen in wenigen Minuten führt, beeindruckend. Allerdings tritt dann nach insgesamt zirka 15 Minuten Polarisierung mit Stromstillstand ein, die durch Erhöhung der Spannung auf 2 V behoben werden kann.

Bei der erfindungsgemäßen Elektrolyse geht Zink von der Positiven in Lösung und scheidet sich auf der Negativen ab. In der Lösung liegen nach Stromdurchgang die an sich bekannten Zinkamminohydroxide  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_2$  mit  $n = 4$  oder 6 vor. Statt mit reinem wäßrigem Ammoniak zu starten, kann man dementsprechend auch mit bereits benutztem Elektrolyten beginnen. Eine weitere Möglichkeit ist es demgemäß, bereits vor oder auch während des elektrolytischen Verzinkens Zinkamminohydroxide zuzumischen. Statt dessen kann man auch einfach feintelliges Zinkoxid, z.B. Zinkweiß, oder salzfreies Zinkhydroxid zugeben, da sich diese Verbindungen in wäßrigem Ammoniak mäßig unter Bildung der Zinkamminohydroxide langsam lösen. Auch pulverförmiges Zink kann zugemischt werden, da es mit wäßrigem Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls zu Zinkamminohydroxiden reagiert.

Eine weitere Möglichkeit, den Elektrolyten mit Zinkamminohydroxiden anzureichern, besteht erfindungsgemäß in einer vorherigen Elektrolyse der wäßrigen Ammoniaklösung zwischen Zinkelektroden bei möglichst großer Stromdichte, die eine große Wasserstoffentwicklung an der Negativen mit sich bringt, und einer wiederholten Umpolung der Elektroden. In jeder Periode geht Infolge der gleichzeitigen Wasserstoffbildung mehr Zink in Lösung als sich abscheidet.

Schließlich kann der erfindungsgemäße Elektrolyt auch durch Reaktion von Zinknitrid mit Wasser oder wäßrigem Ammoniak hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine Leitsalze und keine Alkalibasen. Selbstverständlich sind Spuren von Ammoniumcarbonat oder anderer Reaktionsprodukte von wäßrigem Ammoniak mit dem Kohlendioxid der Luft nicht als Leitsalzgehalt anzusprechen.

Übrigens kann das oben genannte salzfreie Zinkhydroxid durch mühseliges Waschen von aus Zinksalzlösung gefälltem Zinkhydroxid nur annähernd hergestellt werden. Die Löslichkeit desselben in wäßrigem Ammoniak nimmt mit dem Salzrestgehalt zu.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann darin lösliche Zinkphosphate enthalten, die zugesetzt werden oder aus einer Beschichtung der zu verzinkenden Eisenwerkstoffe mit Zinkphosphaten stammen. Zinkphosphat ist kein Salz, das zu Korrosionen führt, sondern ist als Korrosionsschutzpigment bekannt.

Die genannten Zuschlagstoffe erhöhen sämtlich die elektrolytische Leitfähigkeit des wäßrigen Ammoniaks und ermöglichen unter sonst gleichen Umständen höhere Stromdichten. Zinkphosphat ist im wäßrigen Ammoniak stärker löslich und kann die Viskosität des Elektrolyten bedeutend erhöhen.

Die Zumischung des Zinkoxids und/oder Zinkhydroxids kann bis zur Pastenbildung gehen, um insbesondere ein Abfließen des Elektrolyten von der Schadstelle beim badfreien Verzinken zu verhindern.

Zur Erhöhung der elektrolytischen Lösungsgeschwindigkeit des positiv gepolten Zinks wird erfindungsgemäß Zink in körniger Form, insbesondere aus dem Schmelzfluß erzeugter rundlicher Granalien oder in Form einer Vielzahl kleiner Drahtabschnitte, eingesetzt. Körner aus Feinzink (99,99 % Zn), die größer als 0,5 mm sind, werden bei Raumtemperatur oder darunter von wäßrigem Ammoniak nicht nennenswert angegriffen, solange kein elektrischer Außenstrom fließt. Diese Formen des Zinks ermöglichen die Konstruktion von vorteilhaften Handelektroden.

Der geringen elektrolytischen Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Elektrolyte wird dadurch Rechnung getragen, daß sich zwischen den Elektroden - abweichend von der bisherigen Praxis insbesondere bei Handelektroden - vorzugsweise keine Elektrolytträger befinden, die den ganzen Stromleitungsquerschnitt einnehmen und eine beträchtliche Dicke aufweisen. Es werden lediglich in bestimmten Fällen dünne Gewebe, Gewirke, Netze, Siebe, gelochte Folien, Vliese o. dgl. aus möglichst weitgehend elektrolytdurchlässigen, elektrolytverträglichen, durch den Elektrolyten benetzbaren, elektrisch nicht leitenden, möglichst abriebfesten und weich-elastischen Materialien, hier kurz Separatoren genannt, verwendet, die die elektrolytische Leitfähigkeit zwischen Positiver und Negativer nicht wesentlich einschränken, weil sie auch einen besonders kleinen Elektrodenabstand erlauben. Sofern Dochte als Elektrolytträger verwendet werden, decken diese den hauptsächlichsten stromleitenden Querschnitt zwischen den Elektroden möglichst nicht ab.

Es wurde gefunden, daß der bekannten besonders starken Tendenz des Zinks, beim elektrolytischen Verzinken aus ammoniakalischen Lösungen nicht festhaftend und nicht schichtenbildend aufzuwachsen, sondern lockere Dendriten oder einen schwarzen Schwamm zu bilden, und der Tendenz zur Polarisierung bis zum Stromstillstand, die sonst nur durch einen kräftigen Spannungsstoß für begrenzte Zeit zu beheben ist, dadurch in einfachster und sicherer Weise begegnet werden kann, daß Reibkörper über die Abscheidefläche gleiten, wobei die notwendige Bewegungsgeschwindigkeit derselben im allgemeinen mit der Stromdichte zunimmt. Durch Abstimmung von angelegter elektrischer Spannung, der Stromdichte, des Abstands und des Flächenverhältnisses der Elektroden, des Ammoniakgehalts, gegebenenfalls der Elektrolytbewegung und dieser Reibebewegung gelingt es, daß sich auf den Metallunterlagen, insbesondere auf Eisen und Zink beziehungsweise der bereits vorhandenen Verzinkung, kein schwarzes und lockeres Zink bildet beziehungsweise sich bereits gebildetes - nötigenfalls bei vergrößerter Bewegungsgeschwindigkeit - wieder ablöst und weitgehend auflöst. Auf diese Weise können festhaftende Verzinkungen bis zu solch hohen Stromdichten erzielt werden, deren weitere Überschreitung aus Gründen der Stromwärmeüberhitzung nicht mehr möglich ist.

Ohne die Verwendung von Reibkörpern gelingt die Verzinkung nur bei sehr niedrigen Stromdichten. Aber auch dann tritt schließlich, wenn auch erst nach Stunden, Dendritenwachstum oder/und Polarisierung bis zum Stromstillstand auf. An das Zink als Abscheidungsunterlage werden geringere Anforderungen gestellt als an das Eisen: Ein dünner Belag des Zinks mit Verwitterungsprodukten wie Zinkoxid oder basischem Zinkcarbonat stört die Abscheidung nicht, weil das wäßrige Ammoniak das metallische Zink frei

legt. Eisenrost dagegen kann nur in begrenztem Umfang von der Verzinkung überdeckt werden, wobei die Haftfestigkeit leidet. Zinkphosphatiertes Eisen läßt sich nach Inlösunggehen der elektrisch isolierenden Beschichtung im wäßrigen Ammoniak ohne weiteres verzinken.

5       Voraussetzung für den Stromfluß und die flächendeckende Abscheidung ist, daß der Elektrolyt die negative Unterlage benetzt. Dabei wirkt sich vorteilhaft aus, daß wäßriges Ammoniak fettige Verschmutzungen verselfen und fortwaschen kann. Wäßriges Ammoniak ist ein gutes Benetzungsmittel. Es vermag z.B. Polyethylen zu benetzen, so daß dieser Werkstoff für die Anfertigung von Handelektroden verwendet werden kann. Ein übriges vermag die reibende Bewegung zu leisten. Im Prinzip muß die Eisenfläche aber metallisch sauber sein, um eine festhaftende, gleichmäßige und flächendeckende Verzinkung zu erzielen.

10       Ohne die reibende Bewegung setzt an dem bei größerer Stromdichte sofort abgeschlossenen schwarzen Zink spontan eine starke Wasserstoffentwicklung ein. Durch hinreichende Bewegung löst sich das schwarze Zink ganz oder fast ganz auf. Eine Wasserstoffentwicklung bedeutet Stromausbeuteverlust und Gefahr einer Wasserstoffversprödung einer Stahlunterlage. Durch schnelle Bewegung wird die Wasserstoffentwicklung vermieden oder wenigstens minimiert.

15       Als Reibkörper können im Badverfahren z.B. Filzstreifen, in der rotierenden Trommel auch ein zu verzinkendes, bewegtes Schüttgut, z.B. eiserne Drahtstifte, selbst wirken. Beim badfreien Verzinken mit elektrolytgefüllten Handelektroden dienen vorzugsweise die Mundstücke derselben als Reibkörper, die aus elektrisch nicht leitendem Material bestehen.

20       Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und insbesondere des zur Aufgabe gestellten Reparaturverzinkens sind verschiedene Handelektroden gefunden worden. Allen gemeinsam ist ein integrierter Raum, der eine begrenzte Menge des Elektrolyten aufnimmt. Dieser ist so ausgebildet, daß möglichst wenig Ammoniak ausgasen kann. Wenn zudem die Wasserstoffentwicklung gering gehalten wird, dann ist der Verbrauch oder Verlust von Elektrolyt klein. Deshalb können die Elektrolytfüllmenge und der Elektrolytraum klein sein. Im übrigen sind die vorliegenden Handelektroden leicht nachfüllbar.

25       Nachdem die Handelektrode randvoll mit Elektrolyt gefüllt worden ist, wird das Mundstück derselben mit leichtem Druck möglichst bündig auf die zu verzinkende Fläche aufgesetzt, so daß diese vom Elektrolyten an der Aufsetzstelle benetzt wird. Begrenzt man die Stromdichte auf ungefähr  $3 \text{ A/dm}^2$  Zinkstirnfläche der Positiven, so kann ohne Bewegung längere Zeit verzinkt werden. Zu diesem Zwecke kann die Handelektrode mit einem eisernen Bindendraht und mit Hilfe eines Permanentmagneten in der richtigen  
30       Position fixiert werden.

Bei größeren Stromdichten wird die Handelektrode dagegen sofort nach Einschalten des elektrischen Stromes so schnell im Reibungskontakt über die zu verzinkende Fläche geführt, daß sich kein schwarzes Zink auf der Fläche bildet oder sich dieses wenigstens weitestgehend wieder auflöst.

35       Vorzugsweise werden die Elektrolytgefäße der Handelektroden so ausgebildet, daß sie - abgesehen vom offenen Mundstück - luftdicht abgeschlossen sind. Sie haben damit die allgemeine Form eines Bechers, ohne diesen Begriff auf die kreiszylindrische Form zu beschränken. Bei Begrenzung der Breite des Bechermundstücks auf zirka 8 mm ist es mit solchen Handelektroden möglich, in jeder Raumlage derselben, d.h. auch Unterseiten und lotrechte Seitenflächen zu verzinken, denn der Elektrolyt läuft weder beim Hantieren nach der Füllung noch nach dem bündigen Aufsetzen aus, weil er eine durch die Oberflä-

chenspannung und den Atmosphärendruck gehaltene freie hängende Flüssigkeitssäule darstellt. Hat das Mundstück ovale Form, so soll unter "Breite" der kleinere Durchmesser verstanden werden.

Das Elektrolytgefäß umfaßt nicht nur den Raum zwischen den Elektroden, sondern auch einen Reserveraum, der ebenfalls Elektrolyt aufnehmen und abgeben kann.

5       Dieser Reserveraum ist - ebenfalls ohne die Verwendung von Trägersubstanzen für den Elektrolyten - hauptsächlich spaltförmig und die Spalte sind bis zu 3 mm weit. Beim Verzinken von Oberflächen mit nach unten gerichtetem Mundstück, sammeln sich oben in diesem Spaltraum eventuell aufsteigende kleine Wasserstoffbläschen oder die beim Aufsetzen eingeschlossene Luft (bei nicht randvoller Füllung), ohne daß die innere Zinkpositive den Kontakt zum Elektrolyten verliert.

10       Der Elektrolytverlust der Handelektroden beschränkt sich auf die Menge, die beim Überstreichen der gesamten zu verzinkenden Fläche auf dieser als Benetzungsschicht hinterbleibt und mehr oder weniger verdunstet, sowie auf die meist sehr geringe Menge, die von einer Verdrängung des Elektrolyten durch die meist sehr geringe Wasserstoffentwicklung herrührt. Beim Verzinken von Untersichten, d.h. mit nach oben gerichteten Mundstück, verlassen die Wasserstoffbläschen das Mundstück seitlich nach außen. Beim  
15       Verzinken lotrechter Flächen wird der stromleitende Querschnitt durch Gasansammlung entsprechend reduziert, und erst bei größerer Gasansammlung, die den Stromfluß unterbindet oder zu sehr mindert, wird eine Nachfüllung notwendig. Es ist daher vorteilhaft für das Verzinken lotrechter Flächen, das Mundstück anzuschrägen und so aufzusetzen, daß die Gasblasen nach oben ins Freie oder in den Reserveraum aus dem Mundstücksraum abziehen können.

20       Die Wasserstoffentwicklung kann - wie schon erwähnt - durch schnellere Bewegung der Handelektrode und durch Drosselung der Stromstärke, z.B. durch Vergrößerung des Elektrodenabstands, minimiert werden. Es wurde festgestellt, daß von der reibenden Bewegung eine starke Durchmischung im Elektrolytraum, der ja vorzugsweise keine Strömungswiderstände in Gestalt der bekannten Elektrolytträger aufweist, sondern frei ist, verursacht wird, die dem Zinkionentransport dient und damit der konkurrierenden  
25       Wasserstoffabscheidung entgegenwirkt.

Wird das Mundstück von einem ausreichend feinmaschigen Separator bedeckt, so findet eine Auslaufen des Elektrolyten auch bei einigen cm Durchmesser des Mundstücks unabhängig von der Raumlage nicht statt, auch nicht, wenn das Mundstück auf die zu verzinkende Fläche aufgesetzt und dann bewegt wird. Das Zurückhaltevermögen des Separators ist um so größer, je besser die Benetzung und die mechanische Spannung des Separators ist. Z.B. kann ein über den Rand eines zylindrischen Bechers gespanntes Nylonstrumpfgewirke eine hängende Säule von 10 %igem wäßrigem Ammoniak von über 9 cm Durchmesser des Becherrandes tragen. Solch große Durchmesser verbieten sich jedoch in der Praxis aus  
30       Gründen der Stromversorgung und der Abfuhr der Stromwärme und wegen der Stoßempfindlichkeit.

Die Separatoren können zugleich dafür sorgen, daß das eingefüllte körnige Zink ebensowenig wie der  
35       Elektrolyt herausfallen. Selbstverständlich müssen die Separatoren aus nichtleitendem Material bestehen, wenn sie mit der Positiven und zugleich der Negativen in Kontakt kommen.

Wenn die Zinkpositive die Form eines Bechers hat, wie sie z.B. von Trockenbatterien her bekannt sind, dann kann es unmittelbar als Elektrolytgefäß dienen. Damit die offene Seite des Bechers als Mundstück dienen kann, wird lediglich noch eine Umrandung aus elektrisch nichtleitendem Material benötigt, die etwas vorspringt. Zumindest ab einer Mundstückswelte von zirka 8 mm ist die Bedeckung durch einen Se-  
40

**ERSATZBLATT**

parator nötig, der auch selbst die elektrisch isolierende Umrandung darstellen kann. Der Becher kann dann körniges Zink enthalten, ohne es zu verlieren. Selbstverständlich kann der Becher - ebenfalls zur Vergrößerung der Zinklösungsfläche - auch sonstige lose oder feste, mit dem Becher in elektrischem Kontakt stehende Zinkeinbauten enthalten.

5        Wenn der Elektrolytraum nicht nur unten, sondern auch oben offen, spaltförmig, frei und so eng ausgebildet ist, daß er sich infolge seiner Kapillarität schon bei geringem Eintauchen in den Elektrolyten mit diesem zur beträchtlichen Steighöhe füllt, so läuft der Elektrolyt beim bündigen Benetzungskontakt mit nach unten gerichtetem Mundstück auf der zu verzinkenden Oberfläche nicht aus, sondern die Spaltkapillarität sorgt für ein Zurückhaltevermögen. Solche Elektroden lassen sich sehr schmal bauen und sind  
10        daher für das Verzinken an schmalen Stellen geeignet. Gasbläschen können nach oben ins Freie entweichen. Da sich bei der Bewegung Benetzungs- und Ausgasungsverluste ergeben, werden sie in Abständen von wenigen Minuten durch kurzes Eintauchen nachgefüllt.

      Es wurde gefunden, daß Mundstücke, die aus weich-elastischem und abriebfestem Material bestehen, bei der Verwendung als die Reibeelektrode sehr gute Verzinkungsergebnisse ergeben. Die Lackierung in der  
15        Umgebung der Schadstelle wird nicht beschädigt. Bereits abgeschliffenes Zink wird nicht abrasiv abgetragen. Im einfachsten Fall besteht das Mundstück dieser Art aus einem Schlauchstück aus ammoniakfestem und abriebfestem weichem Gummi. Gummi gleitet auf den benetzten Flächen sanft und mühelos. Es werden für die Herstellung der Mundstückränder keine porösen Materialien verwendet, weil diese ungenügend abriebfest und bei der Bewegung zu stumpf sind und weil sie eine Ausgasung des Ammoniaks  
20        begünstigen.

      Zwecks Bearbeitung größerer, auch gewellter und gekrümmter Flächen werden mehrere kleine Handelektroden so gebündelt, daß die Mundstücke der einzelnen Handelektroden zugleich auf der zu verzinkenden Fläche aufsitzen und zumindest im Falle gekrümmter und gewellter Flächen auch so gegeneinander parallel beweglich sind, daß zugleich alle Mundstücke mit der Fläche in ständiger Berührung bleiben.  
25        Dies kann im einfachsten Fall durch die Bündelung mit einem Gummiband erreicht werden, das einerseits so stramm um die Gesamtheit der Einzelelektroden gespannt wird, daß diese die nötige Bündelung erfahren, daß andererseits das Gummiband aber auch genügend locker ist, so daß jede einzelne Elektrode im Bündel sich der Flächenkontur infolge der Schwerkraft, Handbedienung, Aufdrücken eines Schaumstoffpolsters usw. anpassen kann. Ist der Krümmungsradius nicht zu klein und werden nur 3 Einzelelektroden  
30        zusammengefaßt, so kann z.B. eine Kugelfläche auch mit einem starren Bündel bearbeitet werden.

      Die einfachste, kostengünstigste und am allgemeinsten einsetzbare Handelektrode der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Abschnitt eines Zinkdrahtes, der einerseits mit einem weich - elastischen Hüllschlauch einen spaltförmigen Reservevorratsraum für den Elektrolyten bildet und über das Drahtende etwas hinausragt und hier das Mundstück bildet, und der Hohlraum andererseits, d.h. zwischen Hüllschlauch und Zinkdraht verschlossen ist, und das andere Ende des Zinkdrahtes mit der elektrischen Zu-  
35        leitung und dem Pluspol der Gleichstromquelle verbunden ist. Der Abschluß und die Abdichtung des Spaltraumes erfolgt vorzugsweise in einfachster Weise durch einen zweiten Schlauch, auf dem der Hüllschlauch und in dem der Zinkdraht schwer verschiebbar sind. Dieser zweite Schlauch kann zugleich in seiner Verlängerung die Kontaktierung des eingeklemmten abisolierten Endes der Zuleitungslitze mit dem  
40        Zinkdraht besorgen und weiter zur Stützung der Zuleitung dienen. Die Dichtigkeit und eine Einstellbarkeit

des Elektrodenabstands kann durch zusätzliche Mittel wie eine Schraubschlauchklemme oder ein Gummiband, die man nach Bedarf leicht lockern oder anziehen kann, gewährleistet werden. Die beiden Schläuche können auch in einem einheitlichen Gummiformkörper, der z.B. mit Dichtungslippen gegen den Zinkdraht ausgestattet sein kann, zusammengefaßt werden.

5        Statt fester Einbauten aus Zink kann die Zinkbecherelektrode auch körniges Zink oder parallel zu dessen Mantelwandung locker beweglich angeordnete Zinkdraht- oder Zinkröhrchenabschnitte von etwa gleicher Länge enthalten, die in elektrisch leitendem Kontakt zu dem Becher stehen. Ein auf den inneren Becherboden aufgelegtes federndes Material, z.B. Polyurethanschaumstoff großer Dichte, sorgt dafür, daß die mundstücksseitigen Stirnflächen der Einlagen gegen den Mundstücksseparator drücken, so daß  
10 dieser der Kontur der zu verzinkenden Fläche automatisch folgt.

Um eine Beschädigung des über den scharfen Rand der Zinkbecherelektrode gezogenen Separators durch diesen Rand zu vermeiden, kann letzterer durch Umkleidung mit einer Aluminiumfolie von z.B. 0,1 mm Stärke entschärft werden. Es hat sich herausgestellt, daß im Falle der leeren, d.h. nur elektrolytgefüllten Zinkbecherelektrode keinerlei Verschleiß des Separatorgewebes erfolgt, wenn sein überstehender  
15 Rand zwischen Zinkbecheraußenwand und Mundstücksschlauch eingezwängt ist und letzterer wenig vorspringt.

In einer anderen Ausbildung besteht das Elektrolytgefäß aus einem Weichgummi- oder Weichplastikkörper, der nicht nur eine Zinkdrahtpositive und die Zuleitung enthält, sondern auch noch körnigem Zink oder längeren Zinkdrahtabschnitten Platz bietet, die im elektrischen Kontakt mit der Zuleitung stehen, und  
20 letztere untereinander parallel beweglich sind und über einen Separator der Flächenkontur folgen können. Vorteilhaft gegenüber der zylindrischen Zinkbecherelektrode ist, daß das Elektrolytgefäß im Falle der Zinkkörnerfüllung zum Spalt reversibel verformt werden kann, so daß auch enge zu verzinkende Kehlen oder Spalte erreicht werden können, und daß sich eine besondere Außenisolierung erübrigt. Im Falle der Füllung mit den längeren Zinkdrahtabschnitten kann das elastische Gefäß die Funktion der Federeinlage  
25 mit übernehmen. Für diese Füllung reicht ein gröberer Siebboden als Separator aus. Der für eine feinere Zinkkörnerfüllung benötigte feinmaschigere Separator kann mit dem verschleißfesteren Siebboden, in Gestalt z.B. durchlöchernten Gefäßbodens, kombiniert werden, wobei der feinmaschigere Separator vorzugsweise innenseitig angeordnet wird.

Der feinmaschige Separator kann auch Boden eines Beutels sein, der das körnige Zink enthält und in  
30 den die Zuleitung, vorzugsweise ein Zinkdraht, eingeführt ist, und der Beutel im Elektrolytgefäß Platz hat. Die Zuleitung wird luftdicht in das Gefäß eingeführt. Das Gefäß kann aus mehreren Teilen zusammengesetzt sein.

Die in den Patentansprüchen 33 und 34 ausführlich beschriebenen Handelektroden zeichnen sich außer durch große Leistung durch Flexibilität und schnelle Auswechselbarkeit der Separatorgewebe aus.

35        Die schon erwähnte Kapillarelektrode mit freien, nur elektrolytgefüllten Spalten und nicht abgedecktem Mundstück wird vorteilhaft hergestellt aus einem Stück Zinkblech als Positiver, das teilweise mit einer elektrisch isolierenden Hülle umgeben ist, die mit dem Blech kapillare Benetzungsspalte bildet. Die Hülle überragt das Blech unten geringfügig und bildet das enge spaltförmige Mundstück. Die Hülle besteht vorzugsweise aus hartem Polyvinylchlorid und wird oben gegen das herausragende Blech vorzugsweise  
40 durch an der Luft selbstvulkanisierende Siliconmasse luftdicht gemacht. Durch diese Abdichtung wird er-

**ERSATZBLATT**



reicht, daß die Elektrode auch für das Verzinken von Untersichten verwendet werden kann, denn ohne die Abdichtung läuft das benetzungsfreudige wäßrige Ammoniak der Schwerkraft folgend ab. Bei der Füllung durch Eintunken muß man für das Entweichen der Luft sorgen, indem man das Mundstück schräg eintunkt und zwischendurch nach oben richtet.

- 5 In der deutschen Patentschrift 34 400 ist eine Bürstenelektrode beschrieben, die aus einem engspaltig aufgewickelten Zinkblech besteht, wobei der Spaltabstand durch eingelegte Borsten vorgegeben ist, die aus der Wickelrolle bürstenartig hervortreten. Durch Einbau in einen Zinkbecher wird sie für das Unterverzinken brauchbar gemacht.

- 10 Enthält das Elektrolytgefäß, vorzugsweise ein Zinkbecher, Zink in Form von gegeneinander parallel verschieblichen Zinnröhrchen, deren mundstücksseltige Öffnungen geringfügig vorspringende Isolierkörper tragen, so können diese als Abstandshalter und als Reibeelemente gegenüber der zu verzinkenden Fläche dienen, so daß sich ein Separator erübrigt.

- 15 Schließlich wurde eine Lösung gefunden, die von der Möglichkeit poröser und kapillaraktiver Elektrolytträger wie weich-elastischer offenporiger Schaumstoffe, Gewebepackungen und dgl. Gebrauch macht, ohne jedoch diese wenig abriebfesten Materialien zu sehr durch Reibung zu beanspruchen, und ohne daß sie den Stromweg zu sehr beeinträchtigen, und ohne daß sich in ihnen Zinkkurzschlüsse bilden: In einem Zinkbecher, dessen isolierendes Mundstück wieder durch einen übergezogenen und etwas über den Becherrand vorstehenden Schlauch gebildet wird, befinden sich eingepaßt solche Trägermaterialien, die etwas vorspringen, die aber beim Kontaktaufsetzen des Schlauchmundstücks auf die zu verzinkende Fläche komprimiert und in den Becher gedrängt werden. Diese dochtartigen Materialien passen sich der Flächenkontur an und versorgen den Ringraum zwischen dem Zinkbecherrand als Positiver und der zu verzinkenden Fläche als Negativer mit Elektrolyt. Der hauptsächlich stromleitende Ringraum wird von diesen Trägermaterialien im wesentlichen nicht in Anspruch genommen. Trotz des geringen Elektrodenabstands kann die Schaumstoffhöhe insgesamt sehr groß und damit das Elektrolytaufnahmevermögen sowie die 20 Weichheit und Anschmiegbarkheit sehr groß sein, ohne daß die elektrolytische Leitfähigkeit und die Leichtigkeit der reibenden Bewegung des Mundstücks nennenswert beeinträchtigt wird.

- 25 Das erfindungsgemäße Verzinken ist nicht an die Einhaltung bestimmter Rezepturen und eng begrenzter Arbeitsbedingungen angewiesen. So kann der Ammoniakgehalt der wäßrigen Lösung in weiten Grenzen schwanken. Das Maximum der elektrolytischen Leitfähigkeit liegt bei ungefähr 10 Gew.-% Ammoniakgehalt. Das Hantieren mit wäßrigem Ammoniak dieser Konzentration kann ohne Geruchsbelästigungen erfolgen. Auch die anwendbaren Stromdichten sind unkritisch und in weiten Grenzen variierbar. Stromdichten von 5 bis 50 A/dm<sup>2</sup> aktiver Zinkfläche sind bei Bewegungselektroden praktikabel. Bei höheren Stromdichten entstehen Probleme mit der Ableitung der Stromwärme. Der Elektrodenabstand ergibt sich durch die Separatorstärke und bei den unbedeckten Handelektroden dadurch, daß Kurzschluß vermieden werden sollte. Wird mit 12 Volt gearbeitet und ist die Stromdichte im stationären Betrieb auf 35 höchstens 3 A/dm<sup>2</sup> zu begrenzen, so wird ein Elektrodenabstand von ungefähr 25 mm notwendig, wenn man keinen besonderen Vorwiderstand einschalten will. Das erfindungsgemäße Verfahren funktioniert bei jeder Raum- und Außentemperatur.

ERSATZBLATT

Zwecks Begrenzung der Stromstärke bei gegebener Spannung der Kraftfahrzeugbatterie kann man den langen Leitungsdraht, der notwendig ist, um alle Stellen des Fahrzeugs erreichen zu können, ganz oder teilweise durch einen Widerstandsdraht ersetzen, um einen besonderen Vorwiderstand einzusparen. Eine umweltfreundliche Vereinfachung ist, daß die Verzinkung nach Beendigung der Elektrolyse nicht abgewaschen werden muß, sondern es genügt trocken wischen oder trocknen lassen an der Luft.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verzinkung aus Feinzink auf Eisen und auf Zink sind in dem Patentanspruch 45 zusammengefaßt. Alle genannten Zinkteile können aus Feinzink oder/und aus unreinem Zink oder/und aus legiertem Zink bestehen.

Die beschriebenen Ausbildungen der Vorrichtungen und des Verfahrens lassen sich analog wie für Eisen, Zink und verzinktes Eisen auf andere metallische Unterlagen wie Kupfer, Nickel und Zinn anwenden. Das Kupfer kann ähnlich wie das Zink auch mit oxidierte Oberfläche eingesetzt werden.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erzielten besonders duktilen und benetzungsfreundlichen Verzinkungen sind als Gleitmittelträger für mechanische Verformungen der Metallunterlage geeignet.

#### 15 Beispiele

In den nun folgenden Beispielen, die die Erfindung weiter erläutern sollen, ohne sie auf diese zu beschränken, sind funktionsanaloge Teile mit derselben Zifferbezeichnung versehen. Dadurch soll das gemeinsame Prinzip verdeutlicht werden.

Es bedeuten:

- 20 1 = Zinkteile = Positive
- 2 = Teile des becherförmigen Elektrolytgefäßes
- 3 = Teile zur Abdichtung von 1 gegen 2
- 4 = Zuleitungslitze mit Befestigungstellen
- 5 = zu verzinkende Fläche = Negative
- 25 6 = Separator und Befestigungstelle
- 7 = Lackschicht
- 8 = Eisendraht
- 9 = Permanentmagnet
- 10 = Gummiband, 11 = Benetzungszwickel
- 30 12 = Federnde Puffer, 13 = Klebefolie, 14 = Docht.

#### Beispiel 1

##### Verzinken von Stahl mit unbewegter, kleiner, sehr einfacher Handelelektrode und mit wäßrigem Ammoniak als Startelektrolyten

35 Die Handelelektrode gemäß Abb. 1 besteht aus einem Drahtabschnitt (1) aus Feinzink (99,99 %) von 3 mm Durchmesser und 40 mm Länge, einem weich- elastischen und durchsichtigen Formkörper (2,3) und einer Leitungslitze (4). Der Formkörper überragt einerseits das Ende des Zinkdrahtes um eine einstellbare Länge (d) und bildet hier das offene und 5 mm weite Mundstück durch das handelsübliches Ammoniak als Startelektrolyten mit einem Ammoniakgehalt von 10 Gew.-% eingefüllt wird und den vom Zinkdraht und dem Formkörper gebildeten zylindrischen und spaltförmig- zylindrischen Hohlraum ausgefüllt.

40 Der Formkörper umschließt den Zinkdraht andererseits stramm und luftdicht, und seine Verlängerung (4') drückt das isolierte Ende der Litze gegen den Zinkdraht. Die Verlängerung stützt die isolierte Litze weiter elastisch ab und verhindert ein Abknicken derselben. Der Formkörper kann auch durch 2 passende Schlauchabschnitte (2 und 3) von  $\phi 2,8 \times 1,3 \times 25$  und  $\phi 5 \times 0,4 \times 35$  mm ersetzt werden.

Oberflächenspannung und Luftdruck sowie Kapillarität sorgen dafür, daß der Elektrolyt beim Hantieren in keiner Raumlage der Elektrode ausläuft, außer bei stoßartiger Beschleunigung, sehr starker Deformation des Elektrolytgefäßes oder beim Absaugen mit z.B. saugfähigem Papier.

Die bis zum Rand und luftfrei gefüllte Elektrode wird auf die zu verzinkende Schadstelle (5) eines lackierten (7) Stahlbleches, die durch Kratzen mit einem Stahlnagel von Rost und Lackresten befreit und metallblank gemacht worden ist, mit leichtem Druck von Hand senkrecht und mundstückbündig aufgesetzt, wodurch der Elektrolyt die blanke Stelle benetzt. Ein angeformter Eisendraht (8) und ein Permanentmagnet (9) halten die Elektrode in dieser Stellung.

Die Litze wird mit dem Pluspol und das Stahlblech mit dem Minuspol einer Trockenbatterie von etwa 1,5 Volt Klemmenspannung leitend verbunden. Beträgt  $d = 4,5 \text{ mm}$ , so fließt sogleich ein Strom von 1,4 mA und bleibt über die ganze Elektrolysedauer von 1 Stunde ziemlich konstant. Der Stromfluß ist auch mittels einer Lupe daran zu erkennen, daß kleine Gasbläschen von der Schadstelle aufsteigen. Sie sammeln sich am oberen Ende des Spaltraumes und nehmen nach 1 h 5 mm Höhe ein, entsprechend 62 mm<sup>3</sup> Wasserstoffgas. Die Temperatur beträgt 15 °C. Der Stromverlust durch Wasserstoffgasung beträgt 62/602 = 10%, denn die 1,4 mA mal 3600 s würden rechnerisch 602 mm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> von 15 °C entwickeln. Die Stromdichte beträgt, bezogen auf die Stirnfläche der Zinklösungselektrode  $1,4 \text{ mA}/7,0 \text{ mm}^2 = 2,0 \text{ A/dm}^2$ .

Während der Elektrolysedauer fließt die der gebildeten Wasserstoffmenge entsprechende kleine Elektrolytmenge am Mundstücksrand heraus. Eine Nachfüllung von Elektrolyt erfolgt nicht. Abgesehen von dieser kleinen Abflußmenge tritt kein Verlust an Elektrolyt ein. Da das Mundstück ziemlich dicht abschließt, verflüchtigt sich keine nennenswerte Menge Ammoniak. Es gibt daher auch keine Geruchsbelästigung.

Nach Fortnehmen der Elektrode wird die Stelle mit saugfähigem Papier trocken gewischt. Die Verzinkung ist hellgrau, matt, bei mikroskopischer Betrachtung feinkörnig-metallisch-kristallin und volldeckend sowie glitzernd, sie ist duktil und nach dem Reiben mit einem gerundeten Stahlwerkzeug vollglänzend, mit Stahlstichel ritzbare, hochhaftfest (Biege- und Schertest), scharf begrenzt durch Mundstücksrand bzw. durch den Lackierungsrand. Die Abscheidungsstärke beträgt 10 µm, sie kann durch Verlängerung der Elektrolysedauer erhöht werden, wobei aber schließlich Dendritenwachstum oder Polarisation mit Stromstillstand auftreten können.

Die Elektrode läßt sich nicht nur auf waagerechten, sondern auf Flächen jeder Kontur und Raumlage anwenden. Abb. 2 verdeutlicht die Anwendung auf einer Untersichtkehle (5), wobei sich das Mundstück von 2 anpaßt und ein Verzinken bis in die Tiefe der Kehle ermöglicht. Allerdings muß in diesem Falle sorgfältig luftfrei aufgesetzt werden. Gasbläschen können das Mundstück und die Kehle seitlich nach außen verlassen. Wird der Zinkdraht weiter zurückgeschoben, so daß  $d$  größer wird, was bei der Geometrie günstig ist, so wird der Stromfluß und die Gasentwicklung sowie der Stromverlust geringer.

Insbesondere beim Reparaturverzinken am Kraftfahrzeug kann die vorhandene 12 Volt-Batterie als Stromquelle mit dem Vorteil benutzt werden, daß jede Schadstelle mit dem Minuspol verbunden ist. Durch einen Vorwiderstand von 10 kOhm kann der Strom auf 1,2 mA begrenzt werden.

Beispiel 2Verzinken von Eisen mit bewegter, kleiner, Handelektrode und 10%-igem wäßrigem Ammoniak

Größere Stromstärken als ungefähr 2 mA, entsprechend 3 A/dm<sup>2</sup> Zink-stirnfläche sind mit der stationär angebrachten Handelektrode, die im Beispiel 1 eingehend beschrieben ist, nicht erreichbar, weil sich  
 5 schwammiges schwarzes oder dendritisches Zink abscheidet und die Wasserstoffentwicklung beträchtlich wird. Viel größere Stromstärken und Abscheideleistungen sind möglich, wenn die Handelektrode bewegt wird, wobei das Mundstück der Elektrode leicht reibend über die zu verzinkende Fläche bei Benetzung derselben durch den Elektrolyten möglichst bündig aufsitzend hin und her oder rotierend bewegt wird. Um ein gleich gutes Verzinken wie an waagerechten Aufsichten und Untersichten auch bei lotrechten Wänden zu erzielen, ist ein Abschrägung des Mundstücks praktisch. Dadurch können die Glasbläschen auch in dieser Raumlage aus dem Mundstück zum Verschwinden gebracht werden, in dem diese nach außen (Litzende nach unten gerichtet) oder - vorzugsweise - nach Innen oben (Litzenanschluß nach oben gerichtet) abgeleitet werden.

Die Tabelle 1 vermittelt Richtdaten über die erzielbaren Stromstärken I in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d bei 12 Volt angelegter Spannung, Verwendung eines wäßrigen Ammoniaks als Startelektrolyten mit einem Ammoniakgehalt von ungefähr 10 Gew.-%, und bei einer Temperatur von 15°C. Außerdem ist die Zeit t in Minuten angegeben, nach der eine Nachfüllung des wäßrigen Ammoniaks nötig oder  
 15 opportun ist.

Die höchste erzielbare Stromstärke von 100 mA ist nicht

20

Tabelle 1

d (mm)	Ruhe I (mA)	t (Min.)	Bewegung I (mA)	t (min.)
0,5	unbrauchbar		100	
1	unbrauchbar		50	1
2	unbrauchbar		40	5
3	schnell Kurzschluß	(1)	30	15
4	schnell Kurzschluß	(3)	20	30
13	6 schwarzes Zink		4	60
16	3	60	3	180
22	1,5	300	1,5	300

zu empfehlen, weil die Wärmeentwicklung so groß ist, daß ein Mundstück aus Weich-PVC seine Elastizität und Festigkeit einbüßt und klebrig wird. Außerdem ist die Nachfüllzeit und die Verzinkungsstromausbeute  
 35 schlecht. Praktisch vorteilhaft ist ein d = 2 bis 4 mm.

Hierbei ist es nötig, die Handelektrode unverzüglich nach dem Einschalten des Stromes in Bewegung zu setzen. Denn sonst bildet sich das schwarze Zink, zunächst in dünner Beschichtung des Eisens, dann bei zu voluminösem Schwamm und manchmal Nadelbäumen auswachsend bis hin zum Kurzschluß zwischen den Elektroden. Damit ist eine sehr starke Wasserstoffentwicklung verbunden. Durch die Bewegung bleiben diese Komplikationen aus. Schwarzes und dendritisches Zink lassen sich völlig vermeiden  
 40 und die Wasserstoffentwicklung so drosseln, daß die in der Tabelle 1 angegebenen Nachfüllzeiten erreicht werden. Durch kurzen Stillstand oder unzureichende Bewegung entstandenes frisches schwarzes Zink

kann durch - gegebenenfalls nur vorübergehende - Erhöhung der Bewegungsgeschwindigkeit wieder in Lösung gebracht werden. Die Bildung von schwarzem Zink stellt ebenso wie die Wasserstoffentwicklung einen Stromausbeuteverlust für die Verzinkung dar.

- 5 Die nötige Bewegungsgeschwindigkeit steigt mit der Stromdichte. Mit  $d=2$  bis 4 mm und 40 bis 10 mA lassen sich hochwertige Verzinkungen erreichen, wenn ausreichend von Hand bewegt wird. Das weiche Mundstück ruft bei der Bewegung keine Schäden an der intakten Lackierung der Umgebung der Verzinkung hervor. Außerdem greift das 10 %ige Ammoniak Kunstharzlacke gar nicht und eine bestehende Verzinkung nur soweit an, wie es für die Haftung der neuen Abscheidung günstig ist.

Die erzielten Verzinkungen lassen sich nach dem Abtrocknen ohne weiteres lackieren.

- 10 Die Mindestelektrolysezeit sollte etwa eine Minute pro  $\text{cm}^2$  betragen.

Da die Zinkelektrode gekapselt und die Litze isoliert ist, besteht keine Gefahr eines äußeren Kurzschlusses. Der innere Kurzschluß wird durch die Bewegung sicher vermieden. Ein Vorwiderstand ist daher nicht erforderlich.

- 15 Um Reparaturverzinkungen am Kraftfahrzeug vornehmen zu können, wird eine etwa 8 mm lange, dünne, flexible Litze verwendet, die mit dem Pluspol der Fahrzeugbatterie dadurch verbunden wird, daß ihr abisoliertes blankes Ende zwischen der eisernen Polklemme und einem aufgelegten Haftmagneten eingeklemmt wird.

### Beispiel 3

#### 20 Bündelung von Handelektroden

- In Abb. 3 sind vier Elektroden im Grundriß und in Seitenansicht dargestellt, die durch das Gummiband (10) locker gebündelt und auf die gekrümmte Fläche (5) aufgesetzt sind. Wird auf die Elektroden von Hand ein leichter Druck ausgeübt, so passen sich die Elektroden der Krümmung an, indem die Mundstücke der Elektroden 2 und 2' tiefer als die von 2'' und 2''' stehen. Die Mundstücke deformieren sich einerseits etwas, andererseits bilden sie Benetzungszwickel (11) mit dem eingefüllten Elektrolyten.

Eine Kugeloberfläche kann mit 3 gebündelten Elektroden verzinkt werden, deren Mundstücke auf gleicher Ebene liegen; sie können deshalb unverschiebbar gebündelt sein.

Solche Bündelungen machen ein schnelleres Verzinken als mit Einzelelektroden möglich und sind daher beim Verzinken größerer Flächen vorteilhaft.

30

### Beispiel 4

#### Zinkgranalien-Separator-Handelektrode mit Weich-PVC-Formkörper

- 35 In Abb. 4 steckt ein Zinkdrahtabschnitt (1) von 3 mm Durchmesser luftdicht und stramm in einem Formkörper (2,3) aus Weichpolyvinylchlorid. Das 16 mm weite kreisrunde Mundstück des Formkörpers ist mit 2 Lagen Polyestergewebe (6) als Separator bedeckt, der außen am Formkörper mit Klebeband befestigt ist und eine Schichtdicke von 2 mal 0,125 mm aufweist. Der Innenraum des Formkörpers ist prall mit Zinkgranalien (1') aus Feinzink (99,99 % Zn) von 0,5 bis 2 mm Korngröße angefüllt.

Auf das nach oben gerichtete Mundstück wird 10 %iges wäßriges Ammoniak pipettiert bis dasselbe den Rand erreicht und den Separator voll benetzt hat (1,6 ml).

**ERSATZBLATT**

Die Elektrode ist in jeder Raumlage verwendbar. Unter Stromfluß muß sie sofort schnell bewegt werden. Die Stromdichte beträgt bei 12 Volt ca. 50 A/dm<sup>2</sup> Mundstücksfläche. Eine 3 x 3 cm<sup>2</sup> große Fläche ist in 3 Minuten mit 8 µm Zinkauflage versehen. Eine Nachfüllung erfolgt dabei nicht. Die dünne Eisenblechunterlage erwärmt sich dabei stark.

5 Die Elektrode wird nach dem Gebrauch mit dem Mundstück auf saugfähigem Papier abgesetzt, das den restlichen Elektrolyten absaugt. Die Elektrode ist jederzeit sofort wieder einsatzfähig. Das Gewebe ist allerdings Verschleißersatzteil.

10 Zwecks Verzinkens sehr schmaler und welliger Flächen kann der Formkörper am Mundstück mit den Fingern zu einem Spalt zusammengedrückt werden, siehe Längsschnitt und Grundriß im unteren Teil der Abb. 4. Dabei treten Separator und Granalien wulstartig hervor.

Wenn die Elektrode zuerst auf der Waagerechten benutzt wurde und schon Elektrolyt zur Benetzung verloren hat und dann für ein Untersichtverzinken ohne Nachfüllung eingesetzt werden soll, empfiehlt sich das Zusammenpressen des Mundstücks ebenfalls, weil dabei Elektrolyt herausgedrückt wird und dieser am Mundstück reichlich zur Verfügung stehen muß.

15 Auch für das Verzinken kleiner Löcher empfiehlt sich das schmale Spaltmundstück, das mit einer der beiden Ecken auf das Loch gesetzt wird.

Ansonsten paßt sich das locker eingespannte Gewebe jeder bergigen und muldigen Flächenkontur leicht an, und die große Streuung sorgt auch für die Verzinkung in der Tiefe von Gewindegängen, in die keine Elektrode hineinpaßt.

20 Mit nur einer Lage des Polyesterwebes von 0,125 mm Normalschichtdicke werden 100 A/dm<sup>2</sup> erreicht. Dann ist aber die Erwärmung durch den Strom so stark, daß das Verzinken nach 1 Minute unterbrochen werden muß.

Infolge der Verwendung von Zinkgranalien, die eine große Oberfläche haben, und der starken Stromerwärmung werden mit derartigen Elektroden die höchsten Verzinkungsleistungen erzielt.

25

#### Beispiel 5

#### Granalien-Doppelseparator-Handelelektrode

30 In Abb. 5 bildet das dünnwandige, leicht konische, becherförmige Gummigeäß (2) zusammen mit dem weichen, passenden Gummistopfen (3) das Elektrolytgefäß, innerer Durchmesser 26 mm. Der Boden des Gummibeckens ist durchlöchert. Darauf liegt innenseitig das Textilgewebe (6), das durch den Gummistopfen fixiert ist. Der Zinkdraht (1) ist luftdicht durch den Stopfen geführt, der im elektrischen Kontakt mit der Granalienfüllung (1') steht und positiv gepolt ist. Der Elektrolyt wird mit der Polyethylenflaschenpipette auf eine Bodenbohrung aufgegeben bis zur Randfülle.

35 Beim Untersichtverzinken wird der Becher etwas zusammengedrückt, um guten Benetzungskontakt zwischen den Elektroden herzustellen. Die Bewegung des Becherbodens als Mundstück erfolgt bündig auf der Negativen, das Mundstück kann der Flächenkontur folgen und wird am leichtesten spirallig rotierend mit Richtungsänderungen geführt.

40 Es werden 150 mA bei 12 V, entsprechend 105 A/dm<sup>2</sup> Flächensumme der Lochquerschnitte erreicht bei einer Bodenstärke von knapp 2 mm und einer Gewebestärke von 0,13 mm. Die Separatoren sind verschleißfrei.

**ERSATZBLATT**

Beispiel 6Starkstrom-Handelektrode

5 Eine Elektrode, die bei 12 V mit 10%igem wäßrigem Ammoniak 1,5 Ampere bringt, ist in Abb. 6 gezeichnet. Sie besteht aus einem Gummischlauch (2)  $\phi$  28 mm mal 2 mm Wandstärke, der mit dem zweilagigen Gewebeseparator (6) und dem Gummistopfen (3) das Elektrolytgefäß bildet, in dem sich die Granu-  
 10 lien (1') und der Zinkdraht (1) befinden. Der Gewebeseparator ist zwischem dem Schlauch 2 und einem Gummischlauch (6')  $\phi$  28 mal 0,5 mm eingeklemmt. Es können Flachtextilien verwendet werden als Separator, Durchmesser 95 mm. Die Elektrode ist sehr griffig und auch für grobe Hände geeignet.

Beispiel 7Zinkbecher-Drahtbündel-Handelektrode

15 In Abb. 7 ist der Separator (6) aus kräftigem, weichelastischem, grobmaschigem Polyamidgewirke (Lycra-Fasern) von 0,6 mm Schichtdicke mit Hilfe des Gummischlauches (4', 6') über das Mundstück ei-  
 nes Bechers aus Zinklegierung (0,3% Blei und Cadmium) von 13 mm Durchmesser und 48 mm Länge ge-  
 20 legt. Der Schlauch dient auch der äußeren elektrischen Isolierung sowie der Kontaktierung der Leitungslitze (4). Der scharfe Rand des Mundstücks ist mit Aluminiumfolie von 0,1 mm Stärke umkleidet, so daß sich das Separatorgewirke (6) nicht verletzen kann. Auf dem Becherboden befindet sich ein strammes Polyurethanschaumstoffpolster (12), das 10 Zinkdrahtabschnitte  $\phi$  3 mm (1') gegen den Separator abfe-  
 25 dert, so daß dieser den Flächenkonturen (5, 5', 5'') folgen kann. (13) ist eine Isolierklebefolie.

Mit 10%igem wäßrigem Ammoniak werden bei 12 V angelegter Spannung 200 bis 300 mA (= 42 A/dm<sup>2</sup> Stirnflächen-  
 30 summe der Zinkdrähte) erreicht. Einmaßfüllung des Elektrolyten reicht für 5 Min. Verzinkungs-  
 dauer. Für die Einbringung des Elektrolyten ist eine Injektionsspritze praktisch.

Mit Zinkgranallen (Feinzink 0,5 bis 2 mm Korngröße) anstelle der Zinkdrähte und drellagigem feinma-  
 25 schligem Polyestergewebe von 0,4 mm Gesamtdicke werden 400 bis 600 mA (= 100 A/dm<sup>2</sup> Mundstücks-  
 querschnitt) erzielt.

30 Statt der Zinkdrahtabschnitte (1) können auch Zinkblechröhrchen verwendet werden und insbeson-  
 dere solche, in deren Mundstückseiten Plastikseelen eingezwängt sind, die ebenso wie der Hüllschlauch  
 (4', 6') über die Zinkstirnflächen hinausragen und den Abstand zu der zu verzinkenden Fläche (5) garan-  
 35 tieren und insoweit einen Separator überflüssig machen.

Beispiel 8Dochtelektrode

35 Über einen Becher aus legiertem Zink (0,3 % Blei und Cadmium)  $\phi$  13,3 mm x 0,4 x 46, Abb. 8 (1, 2), ist ein Weich-PVC-Schlauch (2')  $\phi_i$  = 13, Wandstärke 1,5 mm, Länge 50 mm, gezogen, der das abisolierte  
 Ende der Zuleitungslitze (4) gegen den Becher drückt, den Becher elektrisch nach außen isoliert, als  
 Handhabe dient, und vor allem den Mundstücksrand bildet, indem der Schlauch den Becherrand um  
 knapp 1 mm überragt.

In den Becher ist der welchelastische, offenporige Schaumstoff (12,14) beweglich eingepaßt, der im dekomprimierten Zustand über den Mundstücksrand hervorspringt. Der Schaumstoff saugt dochtartig den eingebrachten Elektrolyten auf. Beim Aufsetzen des Mundstücks auf die zu verzinkende Fläche paßt sich der Schaumstoff dieser Fläche in ihrer Kontur an, indem er entsprechend zurückweicht, Abb. 8 unten, ebene Fläche (5).

Der vom Elektrolyten durchnäßte Schaumstoff benetzt die zu verzinkende Fläche und die Zinkwandung, insbesondere den Zinkbecherrand, und sorgt für elektrolytische Leitung zwischen der Becherpositiven und der Negativen (5).

Vorteilhaft ist gegenüber der bekannten Schaumstoff-Tampon-Elektrode, bei der eine dünnere Schaumstoffschicht als Elektrolytträger zwischen parallelen Elektrodenflächen angeordnet ist, daß der Schaumstoff hier durch die reibende Bewegung viel weniger beansprucht wird, daß die Strombahnen durch den Schaumstoff im Randbereich gar nicht und im Innern weniger stark abgedeckt sind, daß die Schaumstoffdicke nicht gleich dem Elektrodenabstand ist, und daß Befestigungsmittel entfallen.

Die Elektrode ist in jeder Raumlage geeignet. Mit 10%igem wäßrigem Ammoniak werden 125 mA bei 15 °C erzielt.

Anstelle des Schaumstoffdochtes kann man auch einen Docht aus Textilfasern, insbesondere in Gestalt eines rechteckigen Gewebestückes aus Baumwolle, das zu einem passenden zylindrischen Docht stramm aufgewickelt ist, verwenden. Ein derartiger Docht hat ein unübertroffenes Aufsauge- und Haltevermögen für den Elektrolyten.

Mit einem solchen Docht ist aber nicht nur ein besonders langes Verzinken mit einer Füllung von 4 ml Elektrolyt in jeder Raumlage und an Kanten usw. möglich, sondern diese Elektrodenkonstruktion zeigt eine besondere Fähigkeit zur Überdeckung von Rostnarben auf Stahlblech, die am größte ist, wenn man über der rostnarbigen Stelle mit der Elektrode wenige Sekunden in Ruhe verweilt, so daß ein Kreisrunder voller Fleck schwarzen Zinks sichtbar wird, und dann mit der Bewegung fortfährt, die den schwarzen Abscheidungsfleck dann visuell zum Verschwinden bringt. Allerdings ist die Haftfestigkeit solcher Verzinkungen auf solchen nicht vollkommen metallreinen Untergründen geringer.

#### Beispiel 9

##### Zinkbecherelektrode ohne Einbauten

In Abb. 9 ist gegenüber der Abb. 8 der Docht weggelassen und das Zinkbechermundstück mit einem Textilgewebe (Polyester, Polyamid) bedeckt, dessen überstehender Rand zur Fixierung dieses Separators zwischen Becheraußenwand und Schlauchinnenwand durch Überstülpen des unteren 17 mm hohen Schlauchtellstückes eingezwängt ist. Schlauchüberstand  $d = 0,2$  mm, Textilgewebedicke 0,1 mm. Der Becher wird zweckmäßigerweise zuvor elektrolytgefüllt.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß ein solcher Separator nach längerer Benutzungsdauer keine Verschleißerscheinungen zeigt und auch nicht durch den unbearbeiteten Rand des nach dem Fließpreßverfahren hergestellten Zinkbechers verletzt worden ist.



Mit 12 V werden nach einer Anlaufzeit bis 3000 mA in jeder Raumlage erreicht. Untersicht- und Senkrechtverzinken kann erstaunlicherweise auch mit Teilfüllung erfolgen, wenn der Separator hin und wieder durch kurzzeitiges Wenden des Mundstücks nach unten nachbenetzt wird. Günstig ist es, das kreisrunde Mundstück zu einem Oval zu verdrücken, da dadurch auch schmale Stellen zugänglich werden. Die Stromstärke nimmt dadurch nicht ab, die Stromdichte nimmt zu. Denn bei kurzem Stillstand der Elektrode bildet sich ein schwarzer Ring des ovalförmigen Zinkrandes mit einer Breite von ca. 2 mm auf der negativen Unterlage ab.

#### Beispiel 10

##### 10 Zinkgranallen-Doppelbecher-Handelektroden

In Abb. 10 ist der Zinkdraht (1) luftdicht durch den Boden (3) eines Weichgummibeckers (2,6") durchgeführt. Der Becher enthält eingefaßt einen steiferen Weich-PVC-Schlauch (2,6") von 20 cm innerem Durchmesser, 2 mm Wandstärke und 20 mm Höhe, dessen Mundstück etwas gegenüber dem Gummibecherrand zurückliegt, und der mit der Moosgummilochschelbe (12) einen Innenbecher bildet. Die pralle Füllung mit 12 g Zinkgranallen (1'; 99,99 % Zn, 0,5 bis 2 mm Korngröße) ist bedeckt und am Herausfallen gehindert durch ein vierlagiges Polyestergewebe (6),  $\phi = 58$  mm, Gesamtschichtdicke = 0,5 mm, dessen Ränder mit einem Schraubendreher in den engen Spalt zwischen Becherwand und Schlauch eingezwängt und fixiert werden, was bequem zu bewerkstelligen ist, wenn man dabei den Daumen auf das Gewebe und die Granallen drückt.

Die Elektrode liefert 0,8 A. Nach jeweils 1 Minute Elektrolysedauer muß eine Abkühlpause eingelegt werden.

Die Elektrolythaltung ist gut und ein Verzinken in jeder Raumlage gleich gut möglich.

Als Innenbecher kann auch ein zweiter Gummibecher verwendet werden, der dem äußeren ähnlich ist.

#### 25 Beispiel 11

##### Kapillarspalt-Handelektrode

Ein Hartpolyvinylrohrstück von 15 mm Höhe und Durchmesser sowie einer Wandstärke von 0,8 mm wird in der Wärme zu einem Spalt von 1 mm Weite zusammengedrückt und durch Abkühlung in dieser Form fixiert, Abb. 11 (2). In den Spalt wird Zinkblech (Titanzink) von 40 mm Länge, 17 mm Breite und 0,8 mm Stärke (1) stramm eingefügt, so daß beidseitig vom Zinkblech freie Spalte von 0,2 mm Weite entstehen, die noch durch einige Höcker auf dem Zinkblech stabilisiert sind. Das herausragende Ende des positiv gepolten Bleches, das durch Klebefolie elektrisch isoliert ist (4',13) wird gegen die Hülle durch selbstvulkanisierende Siliconmasse (3) gedichtet. Die Hülle springt gegenüber dem anderen Ende des Zinkblechs um  $d = 0,5$  mm vor und bildet das Mundstück der Elektrode. Die Hülle stellt zusammen mit der Silicondichtung das becherförmige Elektrolytgefäß dar, das durch schräges Eintauchen und Luftentlassen bei nach oben gerichtetem Mundstück etwa alle 2 Minuten nachzufüllen ist.

Der untere Teil der Abb. 11 stellt einen Querschnitt durch die Elektrode dar.

Die maximale Stromstärke beträgt bei Füllung mit 25 %igem wäßrigem Ammoniak 150 mA.

Diese Elektrode ist besonders für das Verzinken in engen Kehlen und Spalten und für jede Raumlage geeignet.

**ERSATZBLATT**

Beispiel 12Verzinken von Stahl mit wäßrigem Ammoniak-Zinkphosphat-Elektrolyten

14 g Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  und 50 g Wasser werden durch Erhitzen auf 80 °C in Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  umgewandelt und darin dann 23 g Zinkoxid (Zinkweiß Rotsiegelqualität) aufgelöst, schließlich mit 52 g 25 %igem wäßrigem Ammoniak versetzt, wodurch eine klare dickflüssige Lösung entsteht, die als Elektrolyt in der Handelektrode, Konstruktion wie im Beispiel 1, Abb. 1, eingesetzt wird, siehe Tabelle 2.

Es ist ersichtlich, daß Arbeitsbedingungen gefunden wurden, bei denen keine Wasserstoffentwicklung am negativ gepolten Stahl stattfindet. Diese Verfahrensvariante ist somit geeignet, z.B. Federstahl, der leicht durch Wasserstoffaufnahme versprödet, zu verzinken. Es kann zugleich die Sauerstoffentwicklung an der Zinkpositiven minimiert werden, so daß lange Verzinkungszeiten bei stationärem Betrieb erzielbar sind.

Ein Abwaschen nach beendetem Verzinken erübrigt sich bei diesem Elektrolyten ebenfalls, weil Zinkphosphat im Gegensatz zu den bekannten Leitsalzen (meistens Chloride und Sulfate) kein korrodierendes Salz ist.

Tabelle 2

d (mm)	U (Volt)	Ruhe I (mA)	Bewegung I (mA)
4	12	> 50 kein $\text{H}_2$ ; viel $\text{O}_2$ kein schwarzes Zn	50, kein $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml $\text{O}_2$ /4', kein schwarzes Zn, gut deckende Verzinkung
22	12	13 wenig $\text{H}_2$ ; kein $\text{O}_2$ nach 22' Dendr. Abbruch	
22	12	15 kein $\text{H}_2$ ; kein $\text{O}_2$ 10', dicke Verzinkung	
4	0,6	1 wenig $\text{H}_2$ ; kein $\text{O}_2$ 9,8% Stromverlust	
3,5	5,8	15 kein $\text{H}_2$ ; sehr wenig $\text{O}_2$ nach 20' Dendriten	

"'" = Minute

Beispiel 13Badverzinken

Eine negativ gepolte waagerechte eiserne Achse trägt eine perforierte Trommel aus nicht leitendem Kunststoff. Die Trommel rotiert in einem eisernen Trog, der den Elektrolyten enthält. Um den Trog sind Zinkbleche als feststehende Positive angeordnet. Die Kapselung weist einen Gasabzug auf. Die Trommel wird mit in Salzsäure frisch gebeizten und mit Wasser gewaschenen eisernen Drahtstiften (Nägeln) zu 3/4 gefüllt. Das Verzinken mit 10 %igem Ammoniak als Startelektrolyten verläuft bei mäßiger Stromdichte nahezu ohne Gasentwicklung und sehr gleichmäßig. Die Verzinkung ist matt-hellgrau. Die getrockneten

ERSATZBLATT

Drahtstifte werden in Mineralöl getaucht und abzentrifugiert. Sie sind so dauerhaft gegen Verrosten konserviert.

#### Beispiel 14

#### 5 Periodische Voranreicherungs-elektrolyse

In einem Reagenzglas befindet sich 10 %iges wäßriges Ammoniak, in das 2 Zinkelektroden in Form von je einem Drahtdoppel, Drahtdurchmesser 3 mm, senkrecht und parallel zueinander eintauchen. Es wird anfangs mit 12 Volt elektrolysiert. Der Strom steigt in 7 Minuten von 75 auf 230 mA an. An der Negativen scheidet sich Zink als schwarzer Schwamm ab. Die Spannung wird auf 10 Volt und nach 2  
10 Minuten auf 5 Volt zurückgenommen, weil die Temperatur ansteigt. Nach weiteren 10 Minuten beträgt der Strom 300 mA und der Schwamm droht abzufallen oder eine Kurzschlußbrücke zu bilden. Es wird umgepolt, wonach der Zinkschwamm in Lösung geht und sich ein neuer Zinkschwamm an der neuen Negativen bildet. Diese periodische Gleichstromelektrolyse wird noch einige Perioden, die immer kürzer werden, fortgesetzt, wobei eine starke Wasserstoffentwicklung an der jeweils Negativen stattfindet.  
15 Schließlich wird die elektrolytische Leitfähigkeit gemessen und mit andere erfindungsgemäßen Elektrolyten verglichen, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3

Produkt	Leitfähigkeit
25 %iges Ammoniak	2,0
10 %iges Ammoniak	6,6
Vorliegender Versuch	29
Zinkweiß Rotsiegel plus 10 %iges wäßriges Ammoniak nach 8 Tagen Standzeit	38

#### Vorteile der Erfindung

Nach der obigen eingehenden Darlegung der Erfindung soll zum Schluß noch, teils zusammenfassend, teils ergänzend auf die Vorteile eingegangen werden, die sie im Vergleich zum Stand der Technik bietet.

Durch die Erfindung ist gezeigt worden, daß beim elektrolytischen Verzinken auf korrodierende Salze, Alkalibasen und Säuren ganz verzichtet werden kann, und zwar in einfachster Weise. Dadurch ist die Anwendung einer elektrolytischen Verzinkung erst praktikabel geworden von Eisenteilen, die an Mauerwerk, Mauermörtel, Beton und andere poröse Materialien grenzen, da unvermeidlich ist, daß diese vom Elektrolyten benetzt werden und ihn aufsaugen. Ein Elektrolyt, der korrodierende nichtflüchtige Bestandteile enthält - und das gilt für alle bekannten Verzinkungselektrolyte - wäre dann die Quelle für ein Unterrosten, das nicht abzustellen ist. Aber auch beim Reparaturverzinken an Kraftfahrzeugen ist nicht auszuschließen, daß der Elektrolyt in Spalte gelangt, wo er Rostschäden bewirken kann, wenn er korrosive Bestandteile enthält, die nichtflüchtig sind, und wenn ein Fortspülen bis auf kleinste Restspuren nicht gewährleistet ist.  
Mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten ist erstmalig ein Elektrolyt zum Verzinken beschrieben worden, der nur flüchtige (Wasser und Ammoniak) und Inerte (Zinkoxid, Zinkhydroxid) sowie rostschützende (Zinkphosphat) Bestandteile enthält.

**ERSATZBLATT**

Zwar ist bekannt (W.S. Sebborn, Transactions Faraday Society (J. of Chem. Soc.) 29 (1933) 659 bis 663), daß eine "verdünnte Lösung von Zinkoxid in überschüssiger Ammoniumhydroxid-Lösung" bei der Elektrolyse mit "hoher Stromdichte" zwischen ruhenden Zinkblechelektroden Zinkschwamm abscheidet, dessen Darstellung und Untersuchung Gegenstand der Veröffentlichung sind. Es gibt aber keine Hinweise darauf, daß oder wie eine Verzinkung erzielt werden kann.

Mit ammoniakalischen Zinksatlösungen sind Versuche zur Abscheidung auf Zink vorgenommen worden. Das dendritische Wachstum, das die Anwendung stört, konnte durch sehr niedrige Stromdichten und Zugabe von Kresolsulfonat für eine längere Elektrolysedauer vermieden werden (F. Foerster und K. Klemm, Z. Elektrochemie 35 (1929) 409 bis 426). Es findet sich ebenfalls kein Hinweis, wie eine einwandfreie Verzinkung ohne Salze und Additive oder bei höheren Stromdichten erreicht werden kann. Im übrigen sagt die Haftfestigkeit auf Zink noch nichts über diejenige auf Eisen und andere Metalle aus.

In der speziellen Literatur über Handelektroden wird kein spezieller Elektrolyt genannt. Zwar ist in dieser die reibende Bewegung bekannt ("Reibeelektroden"), aber daß darin und in Kombination mit dem wäßrigen Ammoniak der Schlüssel zum Verzinken ohne Salzanwendung liegt, ist offenbar bisher nicht erkannt worden.

Tatsächlich ist bisher nur eine einzige Handelelektrode für das elektrolytische Reparaturverzinken am Kraftfahrzeug kürzlich auf dem Markt erschienen. Sie entspricht der DE OS 3 630 919 A 1 (C 25 D 19/00), wobei die Positive nicht aus Zink und keine Lösungselektrode ist, sondern aus Kohle besteht, zirka 0,3 mm zurückliegt gegenüber den abrasiven Ring, der diese umgibt. Es wird mit Zinkchlorid enthaltendem, stark saurem Elektrolyten gearbeitet, der angedickt ist. Bei der Bewegung dieser Reibeelektrode wird ein beträchtlicher Teil des abgeschiedenen Zinks - zwecks Glättung - wieder abgeschliffen, so daß die Stromausbeute schlecht ist. Einem Kurzschluß wird durch einen eingebauten Vorwiderstand vorgebeugt, der aber die nutzbare Stromstärke bei Anwendung der Kraftfahrzeugbatterie mit 12 Volt Klemmenspannung auf zirka 100 mA begrenzt. Für diese Leistung ist die Elektrode recht groß (äußerer Durchmesser 15 mm, Kohledurchmesser 6,5 mm, Länge 110 mm) und für Engstellen nicht geeignet. Da keine Zinklösungselektrode vorhanden ist, ist die kleine Elektrolytmenge zwischen den Elektroden äußerst schnell auselektrolysiert, und man muß ständig Sorge dafür tragen, frischen Elektrolyten unter die Kohlepositive zu bekommen. Der Stromdurchgang wird durch die starke Gasbildung (Wasserstoff und Chlor) erschwert, es bildet sich schnell ein zäher Schaum. Das Zinkchlorid ist von allen Zinksalzen das korrosivste. Eine frische Elektrolytportion ist schon nach 1 Minute erforderlich.

Dabei arbeitet die erfindungsgemäße Elektrode vorzugsweise mit einem weich-elastischen Mundstück, das kein Zink abschleift und die Lackumgebung der Reparaturstelle nicht beschädigt. Der neue Elektrolyt ist nicht nur salz- und korrosionsfrei, er entwickelt kein giftiges Chlor, sondern höchstens ein wenig Wasserstoff. Der Elektrolyt verbraucht sich kaum und im Prinzip ist nur eine sehr dünne Elektrolytschicht als Vehikel für die Aufnahme und Abgabe von Zinkionen erforderlich. Ein Vorwiderstand erübrigt sich. Die Stromausbeute ist über 90 %. Die Nachfüllzeiten sind meist länger als die Verzinkungszeiten.

Erstmalig wird durch das erfindungsgemäße Verfahren ein einwandfreies Verzinken ohne die Einhaltung einer bestimmten Rezeptur erreicht, und dies sogar allein mit dem in jeder Drogerie greifbaren, handelsüblichen Ammoniak und einfachster Elektroden. Zwar ist ein etwa 10 %iges wäßriges Ammoniak optimal, aber es kann auch wesentlich konzentrierter oder schwächer sein, so daß das Verfahren unemp-

findlich auf ein Ausgasen des Ammoniaks reagiert. Das Ausgasen ist zudem durch die flächenbündigen Mundstückkonstruktionen sehr begrenzt. Ebenso variabel ist der Elektrodenabstand, die Stromdichte, die Spannung, die Temperatur, das Flächenverhältnis von Positiver zu Negativer, alles Parameter, die sonst genau vorgeschrieben sind.

- 5 Das Verzinken ohne die Anwendung von korrodierenden Substanzen bringt nicht nur für das Reparaturverzinken, sondern auch für das Badverzinken Vorteile mit sich. Denn das verzinkte Gut muß nicht mehr bis zur Befreiung von kleinsten Spuren dieser Substanzen gewaschen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist also umweltfreundlicher und kostengünstiger. Es besteht auch nicht die Gefahr, daß korrosive Substanzen in der Verzinkung eingeschlossen werden und später Unheil anrichten. In vielen Fällen genügt es, das verzinkte Gut nur abtropfen und an der Luft trocknen zu lassen. Umweltschonend und kostengünstig ist auch, daß der Elektrolytverbrauch minimal ist, denn die Herstellung einer jeden Chemikalie ist umweltbelastend. Die äußerst geringe Menge Ammoniak, die in die Atmosphäre entweicht, kommt der Landwirtschaft als Dünger über den Regen zugute und vermindert die Säurestärke desselben.

- 10 Daß die geringe elektrolytische Leitfähigkeit des wäßrigen Ammoniaks kein Handicap zu sein braucht, zeigen die zahlreichen Elektrolysevorrichtungen, die hier beschrieben sind und die konkurrenzfähige Stromdichten ermöglichen. Wäßriges Ammoniak und diese Vorrichtungen bilden eine einheitliche Lösung der gestellten erfinderischen Aufgabe.

- 15 Umgekehrt sind die neuartigen Vorrichtungen aber auch für andere Elektrolyte anpassungsfähig und geeignet.

- 20 So wenig wie wäßriges Ammoniak die Lösungselektrode aus Feinzink im stromlosen Ruhezustand angreift, so wenig greift es auch vorhandene und bereits erzeugte Verzinkungen an, während die bekannten Elektrolyte alle aggressiv sind.

- 25 Das wäßrige Ammoniak löst die Verwitterungsprodukte von Zink, Kupfer und Nickel und legt dadurch die für die elektrolytische Abscheidung erforderliche Metallunterlage frei. Da Kupfer und Nickel ebenso wie Zink Metall-Amminhydroxide bilden, werden diese Metalle analog wie Zink abgeschieden. Ohne zusätzliche Oxidationsmittel wie z.B. Luft, Wasserstoffperoxid u.a.m. werden Kupfer und Nickel aber nicht durch Ammoniak angegriffen, und zwar zum Unterschied zum Zink auch nicht bei elektrolytischem Stromfluß.

- 30 Im allgemeinen ist es nicht nötig, die erfindungsgemäßen Elektroden nach dem Gebrauch auszuspülen. Beim Eintrocknen sich ausscheidendes Zinkoxid und -hydroxid sowie gegebenenfalls Zinkphosphat gehen bei erneutem Gebrauch mit dem eingefüllten wäßrigen Ammoniak wieder in Lösung. Man kann die Elektroden mit dem Mundstück einfach auf saugfähigem Papier absetzen, das den Elektrolyten dann absaugt. Beim Lagern an der Luft bildet restliches Ammoniak mit dem Kohlendioxid der Luft Ammoniumcarbonat, das jedoch ein flüchtiges und zersetzliches Salz und daher nicht von nachhaltiger korrosiver Wirkung ist.

- 35 Die Lebensdauer der Elektroden ist entweder nur durch den Verbrauch an Zinkteilen für die Verzinkung selber oder durch die Lebensdauer des Separators bestimmt, der jedoch leicht auswechselbar ist.

- 40 Im Vergleich zu den kurzborstigen Bürstenelektroden, die wenig anschmiegsam und stockend arbeiten, gleiten die erfindungsgemäßen Kunststoff- oder Gummimundstücke auf der benetzten, nassen Fläche sehr leicht und angenehm. Bei dichtester und damit kapillaraktivster Packung der gleichmäßig dicken,

**ERSATZBLATT**

runden Borsten verdecken diese geometrisch 91 % des freien Querschnitts, den die vorliegende Erfindung nicht oder nur möglichst wenig einschränkt.

Langhaarige Pinselelektroden, die weicher als kurze steife Borsten arbeiten, sind weniger strapazierfähig und übrigens auch für hochleitfähige Elektrolyte kaum praktikabel. Es ist daher vorgeschlagen worden, Bürstenelektroden zu verwenden, deren Borsten z.T. kürzer und elektrisch leitend sind (US PS 159 934).

Anstelle des Feinzinks kann auch unreineres und legiertes Zink verwendet werden. Ob sich eine Zinklegierung für das vorliegende Verfahren eignet, kann schnell durch einen Vorversuch entschieden werden.

Gegenüber den bekannten Schwämmen und Schaumstoffen mit offener Porenstruktur als Elektrolytträger, die den ganzen Leitungsquerschnitt bei großer Dicke in Anspruch nehmen (Tampon-Elektroden), sind die Vorteile der erfindungsgemäßen Elektroden der ungehinderte oder nur wenig gehinderte Stromdurchgang, die Abriebfestigkeit und die Verminderung von Kurzschlußbrücken, wie sie durch Zinkabscheidung in den Porengängen der Tampon-Elektroden auftreten.

Was die Ausbildung der Handelektrode nach Patentanspruch 32 anbelangt, so hat sie gegenüber der Handelektrode nach der deutschen PS 673 190 die Vorteile, daß der Elektrolytträger nicht in dicker Schicht die ganze Positive abdeckt, der Elektrolytträger trotzdem viel dicker und anpassungsfähiger ist, der Elektrodenabstand geringer und das Speichervermögen für den Elektrolyten größer ist, weil das Elektrolytgefäß - bis auf das Mundstück - luftdicht verschlossen ist, und daß sich keine Kurzschlußbrücken aus Zink im Träger ausbilden, wahrscheinlich, weil dieser den ringförmigen Hauptstromweg nicht abdeckt und der weich-elastische Schaumstoffträger im Mundstücksbereich in starker Bewegung ist.

Die Konstruktion einer Pinselelektrode, bei der sich das Haarbündel in einem Platinbecher befindet und über den Rand desselben hinausreicht, ist im deutschen GM 81 29 270.8 beschrieben. Im Vergleich zu den Handelektroden z.B. nach den Patentansprüchen 28 und 32 ist zu bemerken, daß die überstehenden Pinselfaare keinen konstanten Elektrodenabstand gewährleisten, weil sie sich je nach dem von Hand ausgeübten Druck mehr oder weniger krumm legen und abnutzen, abgesehen davon, daß die Volumenbeanspruchung des Haarbündels und die starke Gasentwicklung an der Inerten Positiven zu Störungen des Stromflusses führt.

Ein offenes Mundstück mit im übrigen luftdichtem Elektrolytgefäß ist schon bei einer Handelektrode bekannt geworden, die "zum punktartigen elektrolytischen Behandeln metallischer Gegenstände, insbesondere zum Polieren und Ätzen" dient (deutsche PS 1 130 245). Es handelt sich aber nur um die enge Mündung, durch die der verbrauchte Elektrolyt, getrieben durch beim Vorgang entstehendes Gas, ständig austreten soll. Es handelt sich nicht um eine Wanderrelbbeelektrode, und sie hat keine Lösungspositive. An die Beschaffenheit des Mundstücks werden a.a.O. nur die Anforderungen gestellt, daß es elektrisch nicht leitend und punktartig eng sein soll. Das erfindungsgemäße Mundstück soll dagegen möglichst weit sein, und die Weite ist nur durch die gegensätzliche Vorgabe begrenzt, daß möglichst kein Elektrolyt auslaufen soll.

Wenn ein Vergleich zwischen der kapillaraktiven Spaltelektrode nach dem obigen Patentanspruch 26 mit der Pinselelektrode nach der deutschen PS 34 400 angestellt wird, ist festzustellen, daß der vom aufgewickelten Zinkblech gebildete Spalt von Pinselfaaren angefüllt ist, die die Spaltweite und den Elektro-

denabstand garantieren und die Reibewirkung ergeben, während die genannte Ausbildung der erfindungsgemäßen Elektroden freie Kapillarspalte und nur ein reibendes Mundstück am Umfang aufweist. Ferner ist die Elektrode nach Anspruch 26 für das Verzinken in jeder Raumlage geeignet, was bei der bekannten nicht zutrifft, weil ihre - ähnlich wie beim Anstreichen einer Decke mit einem Pinsel - der Elektrolyt an der Handhabungsselte herausfließen kann, weil der Pinsel nicht gekapselt ist. Schließlich ist die bekannte Elektrode nur für größere ebene Flächen geeignet, während die erfindungsgemäße sowohl für enge Spalte als auch - gebündelt gemäß Anspruch 38 - für konturierte Flächen verwendbar ist.

Der Patentanspruch 27 beinhaltet eine Verbesserung der Elektrode nach der vorgenannten DE PS 34 400 durch Kapselung derselben mit einem Zinkbecher, so daß sie in jeder Raumlage verwendet werden kann. Dabei genügen wenige Borsten als Spaltweitenhalter und die Borstenüberstände sind bei der Verwendung der überstehenden Isolierstoffumrandung des Zinkbecherrandes als Mittel zur Wahrung des Elektrodenabstandes und als Reibungselemente entbehrlich.

Im folgenden aufgelistete weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung sind oben bereits ausführlich beschrieben worden:

1. Unübertroffen einfacher Elektrolyt und einfache Handelektroden.
2. Kein Elektrolytdurchlauf, sondern geringster Verbrauch
3. Typische Anwendung: Reparaturverzinken von Garagentorschwellen, deren Verzinkung abgefahren ist oder an Beton grenzt.
4. In jeder Raumlage anwendbare Handelektroden.
5. Im wesentlichen freier Elektrolytraum, also keine Erschwerung des Stoffaustausches und Stromflusses durch inerte Elektrolytträger.
6. An jede Flächenkontur anpassungsfähige Handelektroden.
7. Dünne Separatoren ermöglichen einen sehr geringen Elektrodenabstand und die Verwendung von körnigem Zink, das eine hohe Lösungsaktivität hat.
8. Sehr gute Stromstreuung, so daß Verzinken von z.B. Gewindetiefungen möglich ist.
9. Die Vorteile der Verzinkung als Lackträger: kein Vorlack und kein Füller erforderlich.
10. Keine abrasiven Eigenschaften der weichen Mundstücke.
11. Saugfähige, dochtartige Elektrolytträger nur in soweit, wie der Stromleitungsquerschnitt zwischen den Elektrodenengstellen frei bleibt, d.h. die Elektroden im aktivsten Bereich nicht abgedeckt sind.
12. Nutzung von Schaumstoff als Elektrolytträger, wobei diese abriebeentlastet und flächenanpassungsfähiger sind, sowie ein konstanter Elektrodenabstand durch das Mundstück vorgegeben ist.
13. Das gute Benetzungsvermögen von wäßrigem Ammoniak.
14. Die Minimierung der Wasserstoffgasung.
15. Hohe Stromausbeute.
16. Keine Polarisierung mit Stromstillstand bei Reibeelektrode.
17. Verzinken auch bei Wintertemperaturen möglich und günstig.
18. Überdeckungsvermögen von Rostnarben.
19. Unmittelbare Verzinkbarkeit phosphatierter Eisenbleche
20. Kapillarspalt saugt schneller als Tampon, ohne den elektrolytischen Widerstand zu erhöhen.

**ERSATZBLATT**

21. Flexible Bündelung von Handelektroden zur Bearbeitung größerer, auch gekrümmter Flächen.  
22. Nutzung der Verzinkungen als Gleitmittel und Gleitmittelträger zur mechanischen Verformung.  
23. Verwendung und Abscheidung von Zinklegierungen.  
24. Kein Vorwiderstand erforderlich, weil keine Kurzschlußgefahr besteht und der elektrische  
5 Widerstand durch den Elektrodenabstand wählbar ist.

Durchgesehene Literatur

Druckschriften des Deutschen Patentamtes der Klassen

48 a 5/00, 5/10, 5/70, 5/72, 5/74, 5/76;

10 C 07 D 231/18;

C 25 D 3/02, 3/22, 5/00, 5/04, 5/06, 5/08, 5/10, 5/22, 17/14, 19/00.

Chemical Abstracts 1916 ff.

Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Zink, Hauptwerk 1924 und Ergänzungsband  
1956, Verlag Chemie.

15 U.a.m.



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung festhaftender und deckender Überzüge aus Zink auf negativ gepolten Metallen, insbesondere Eisen und Zink, mittels einer wäßrigen ammoniakalischen Elektrolytlösung und einer positiv gepolten Elektrode aus Zink, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt verwendet wird, der beim Start im wesentlichen nur aus reinem wäßrigen Ammoniak besteht, oder daß dieses bereits die elektrolytischen Reaktionsprodukte (Zinkamminohydroxide) enthält, oder daß diese vor oder während des elektrolytischen Verzinkens zugegeben werden, insbesondere durch Zumischen von Zinkoxid und/oder Zinkhydroxid oder/und von pulverförmigem Zink, oder erzeugt werden durch vorherige Elektrolyse der wäßrigen Ammoniaklösung zwischen Zinkelektroden bei großer Stromdichte und großer Wasserstoffentwicklung an der negativ gepolten Zinkelektrode und wiederholter Umpolung der Elektroden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt aus Zinknitrid und Wasser oder wäßrigem Ammoniak hergestellt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt keine Leitsalze oder Alkalibasen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ammoniakalische Elektrolyt zusätzlich in diesem lösliche Zinkphosphate enthält, die entweder zugesetzt werden oder/und aus der Beschichtung der zu verzinkenden Eisenwerkstoffe mit Zinkphosphaten stammen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß überschüssiges Zinkoxid oder/und Zinkhydroxid zwecks Andickung, die bis zur Pastenkonsistenz gehen kann, zugemischt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Spannung, die elektrische Stromdichte, der Elektrodenabstand, das Flächenverhältnis der Elektroden, der Ammoniakgehalt und die bei größeren Stromdichten erforderliche relative Bewegung des Elektrolyten und/oder von Reibkörpern auf der Negativen beziehungsweise auf der bereits gebildeten Verzinkung, so eingestellt werden, daß sich auf der Negativen kein schwarzes oder lockeres Zink bildet, beziehungsweise bereits gebildetes - nötigenfalls bei vergrößerter Bewegung - wieder ablöst und weitgehend auflöst und sich auf der Negativen eine festhaftende und deckende Verzinkung ausbildet, und daß vorzugsweise an der Negativen im Falle des Eisens und Zinks als Negativer kein oder nur sehr wenig Wasserstoff entsteht.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im bewegten Elektrolytbad bewegtes zu verzinkendes Schüttgut als Reibkörper wirkt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß beim badfreien Verzinken mit elektrolytgefüllten Handelektroden deren Mundstücke aus elektrisch nicht leitendem Material als Reibkörper dienen.

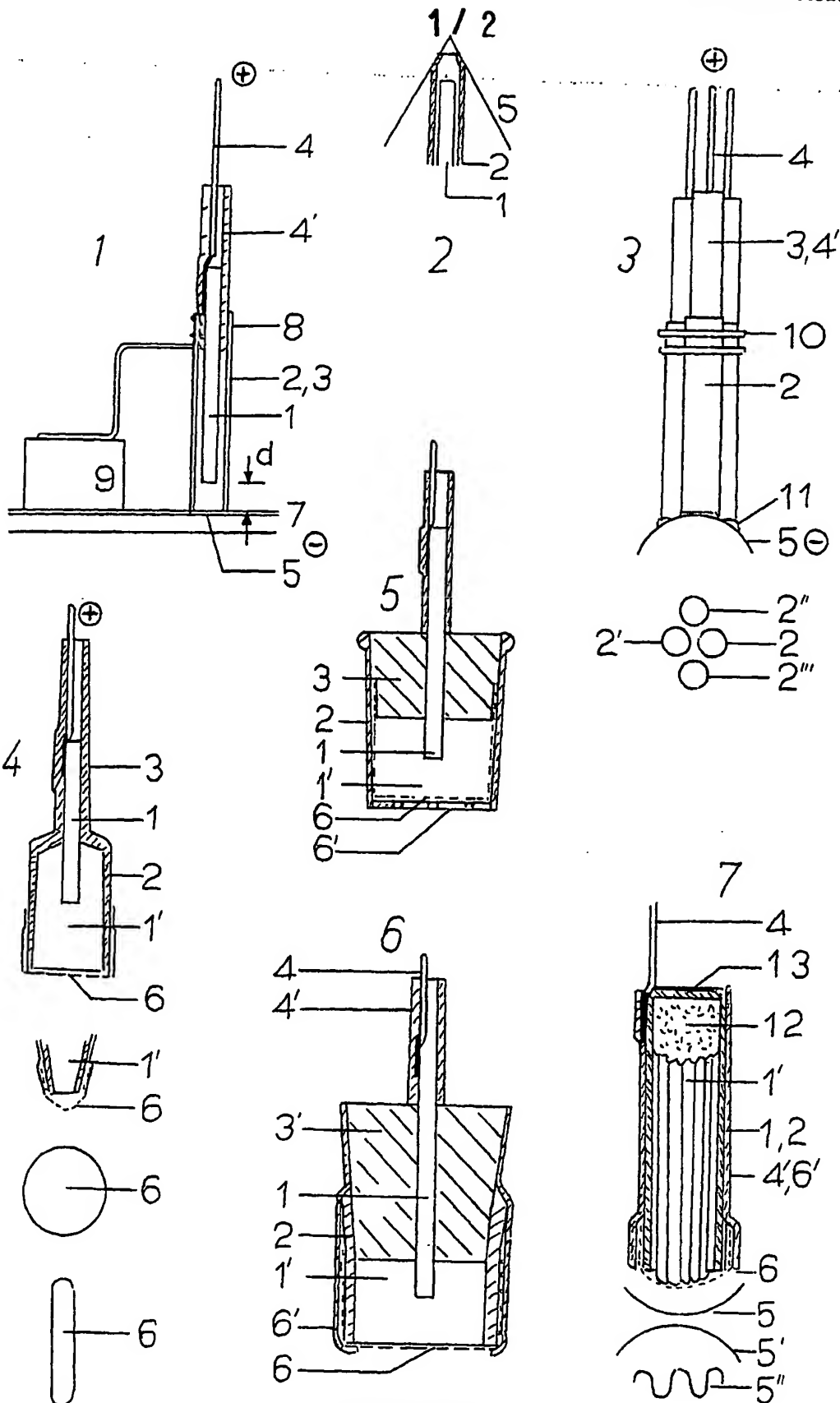
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Handelektrode verwendet wird, deren Raum zwischen den Elektroden nur den Elektrolyten enthält, daß die Elektrode so auf die zu verzinkende Fläche aufgesetzt wird, daß diese vom Elektrolyten benetzt wird, und daß die Elektrode in dieser Position gehalten wird, insbesondere beim Verzinken von Eisen mit Hilfe eines Magneten und eines Eisendrahtes, wobei eine Stromdichte von zirka  $3 \text{ A/dm}^2$  Zinkstirnfläche nicht überschritten wird.
10. Handelektrode zur Durchführung eines badfreien elektrolytischen Verzinkens mit dem Elektrolyten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zugleich
- a. das Elektrolytgefäß becherförmig ist,
  - b. das becherförmige Gefäß aus positiv gepoltem Zink besteht oder/und solches aufnimmt,
  - c. der Rand des offenen Bechermundstücks aus elektrisch isolierendem Material besteht,
  - d. der Elektrodenabstand 0,1 bis 5 mm beträgt,
  - e. das Volumen des Gefäßes größer ist als das Volumen zwischen der Fläche des offenen Mundstücks und der nächstgelegenen Zinkfläche (Elektrolytreserve und Gasspeicher),
  - f. der Mundstücksrand bündig auf die zu verzinkende Fläche aufgesetzt werden kann,
  - g. der elektrolytbenetzte Mundstücksrand als sanftes Reibeelement dienen kann,
  - h. die elektrolytbenetzte Fläche des positiv gepolten Zinks größer ist als die Fläche des offenen Mundstücks,
  - i. das becherförmige Gefäß - abgesehen vom offenen Mundstück - luftdicht abgeschlossen ist,
  - j. die Elektrolytflüssigkeit bei nach unten gerichtetem Mundstück am Herauslaufen gehindert ist, und zwar vorzugsweise dadurch, daß die eingefüllte Elektrolytflüssigkeit - insbesondere ohne die Verwendung von voluminösen aufsaugenden Elektrolytträgersubstanzen - eine frei hängende Flüssigkeitssäule bildet, die zumindest bei offenen Mundstücksbreiten über 8 mm mit einem elektrolytdurchlässigen, vom Elektrolyten benetzbarem, dünnem Separator wie Gewebe, Gewirke, Netz, Sieb, gelochte Folie, Vlies o. dgl. aus elektrisch isolierendem Material zur Stabilisierung ein- oder mehrschichtig am offenen Mundstück bedeckt ist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 8 mittels Handreibeelektrode nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit dem Elektrolyten gefüllt und auf die zu verzinkende Fläche so aufgesetzt wird, daß diese zunächst an den Aufsitzstelle benetzt wird, und daß die Elektrode nach Einschalten des elektrischen Stromes so schnell im Reibungskontakt über die Fläche bewegt wird, daß sich kein schwarzes Zink auf der Fläche abscheidet oder sich dieses wieder weitestgehend auflöst.
12. Handelektrode nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink gegenüber dem Mundstück um 0,1 bis 5 mm zurückliegt.
13. Handelektrode zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink ganz oder teilweise in stückliger und frei beweglicher Form vorliegt und durch einen im Anspruch 10 definierten Separator am Herausfallen aus dem Mundstück gehindert ist.

14. Handelektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink in körniger Form, insbesondere rundlicher Granalien oder kantiger, kurzer Drahtabschnitte vorliegt.
15. Handelektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink in Form von gegeneinander parallel verschieblichen Zinkdraht- oder Zinkröhrchenabschnitten vorliegt.
- 5 16. Handelektrode zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytgefäß Zink in Form von gegeneinander parallel verschieblichen Zinkröhrchen enthält, deren mundstückseitige Öffnungen 0,1 bis 5 mm vorspringende Isolierkörper tragen, die als Abstandhalter und Reibeelemente dienen.
- 10 17. Handelektrode nach den Ansprüchen 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolytraum zumindest im Bereich des engsten Elektrodenabstands nicht voll durch Elektrolytträger ausgefüllt ist und vorzugsweise überhaupt keine Elektrolytträger oder nur die in Anspruch 10 definierten Separatoren beziehungsweise die in Anspruch 6 genannten Isolierkörper enthält.
18. Handelektrode nach den Ansprüchen 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Rand des Mundstücks aus weich-elastischem Material besteht, das elektrisch nicht leitend ist.
- 15 19. Handelektrode nach den Ansprüchen 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytgefäß aus elektrisch nicht leitendem Material gebildet ist und Zink als Draht, Stange oder Blech enthält, daß diese Teile oder deren Zuleitungen durch die Wandung des Gefäßes luftdicht eingeführt sind.
20. Handelektrode nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytgefäß aus weich-elastischem Material besteht.
- 20 21. Handelektrode nach den Ansprüchen 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß in das becherförmige Elektrolytgefäß ein Zinkdraht durch den Becherboden eingeführt ist, daß zwischen dem Zinkdraht und der seitlichen Becherwandung ein Spaltraum gebildet wird, daß der Spalt bis 3 mm und das offene Mundstück, das vorzugsweise angeschrägt ist, bis 8 mm weit sind, und daß das Mundstück unbedeckt ist.
- 25 22. Handelektrode nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß über ein Stück eines Zinkdrahtes etwa mittig ein kürzeres Stück eines strammsitzenden Schlauches gezogen ist, und daß ein Hüllschlauch einerseits auf diesem abdichtet und andererseits das eine Ende des Zinkdrahtes überragt.
23. Handelektrode nach den Ansprüchen 21 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinkdraht im Becherboden beziehungsweise im strammsitzenden Schlauchstück verschlebbbar ist, und daß die Dichtigkeit durch Hilfsmittel wie Schraubschwelle, Gummiband o.dgl. gewährleistet sein kann, die zwecks Verschleben des Drahtes nach Bedarf gelockert oder fester angezogen werden können.
- 30 24. Handelektrode nach den Ansprüchen 13 bis 15 und 19 sowie 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Mundstück ein Separatorsieb trägt, das auch Bestandteil des Elektrolytgefäßes sein kann, indem z.B. dessen Boden durchlöchert ist, daß das Elektrolytgefäß aus einem Becherteil und einem Stopfenteil bestehen kann, daß auf dem Siebboden die Stirnseiten von Zinkdrahtabschnitten lagern, die untereinander parallel angeordnet und vorzugsweise gegeneinander parallel verschieblich sind und den Freiraum ausfüllen und deren Durchmesser größer sind als die Bohrungen oder Maschen des Siebbodens, oder daß der Siebboden mit einem ausreichend feinmaschigen Separator belegt ist und die Zinkfüllung körnig ist.
- 35

25. Handelektrode nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Zink in einem Textilbeutel zusammengefaßt ist, in den die elektrische Zuleitung hineinführt, und daß der Boden des Beutels Separator sein kann.
- 5 26. Handelektrode nach den Ansprüchen 10 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß Zink von engen spaltförmigen freien Räumen umgeben ist, daß insbesondere blechförmiges Zink mit dem elektrisch nicht leitendem Elektrolytgefäß kapillaraktive enge freie Spalte bildet, die mundstückseitig nicht abgedeckt sind, und daß als Dichtmaterial für die Einführungsstelle des Zinks in das Gefäß aus vorzugsweise Hartpolyvinylchlorid vorzugsweise an der Luft selbstvulkanisierende Siliconmasse verwendet wird.
- 10 27. Handelektrode nach den Ansprüchen 10, 19 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß ein positiv gepolter Zinkbecher eine Elektrode gemäß DE PS 34 400 aufnimmt, die mit dem Becher in elektrischem Kontakt steht.
- 15 28. Handelektrode nach den Ansprüchen 10, 12 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Elektrolyt zu füllende Becher aus Zink am Mundstück mit einem Separator, vorzugsweise Textilgewebe, bedeckt ist, der dadurch fixiert ist, daß seine überstehenden Ränder zwischen den Zinkbecher und die weichelastische Umrandung am Mundstück eingezwängt sind, und daß die Umrandung vorzugsweise gegenüber der Separatorfläche geringfügig vorspringt, so daß der Separator zumindest auf ebenen und konkaven zu verzinkenden Flächen vor Reibungsverschleiß geschützt ist. 21
- 20 29. Handelektrode nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Mundstück eines zylindrischen Zinkbeckers vom Kreis zum Oval verformt ist.
30. Handelektrode nach den Ansprüchen 28 und 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinkbecher zusätzliche Zinkteile enthält.
- 25 31. Handelektrode nach den Ansprüchen 10, 15, 28 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Zinkbecher parallel zu dessen Wandung Zinkdraht- oder Röhrchenabschnitte locker beweglich angeordnet sind und die in elektrisch leitendem Kontakt mit dem Becher stehen, daß am Becherboden ein federndes Material aufgelegt ist, und daß das federnde Material die Draht- und Röhrchenabschnitte gegen den Separator drückt.
- 30 32. Handelektrode nach den Ansprüchen 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink die Form eines zylindrischen Bechers hat, dessen offene Seite das Mundstück ist, dessen elektrisch isolierende Umrandung etwas vorspringt, daß der Becher einen Docht enthält, vorzugsweise aus weich-elastischem offenporigem Schaumstoff oder aus Textilaggregaten, insbesondere aus Baumwolle, daß der Docht im dekomprimierten Zustand über den Mundstücksrand vorzugsweise etwas vorspringt, daß der Becher und der Docht den Elektrolyten aufnehmen, und daß der Docht beim Verzinken den Ringraum zwischen dem Zinkbecherrand und der entsprechenden zu verzinkenden Gegenfläche vorzugsweise frei läßt.

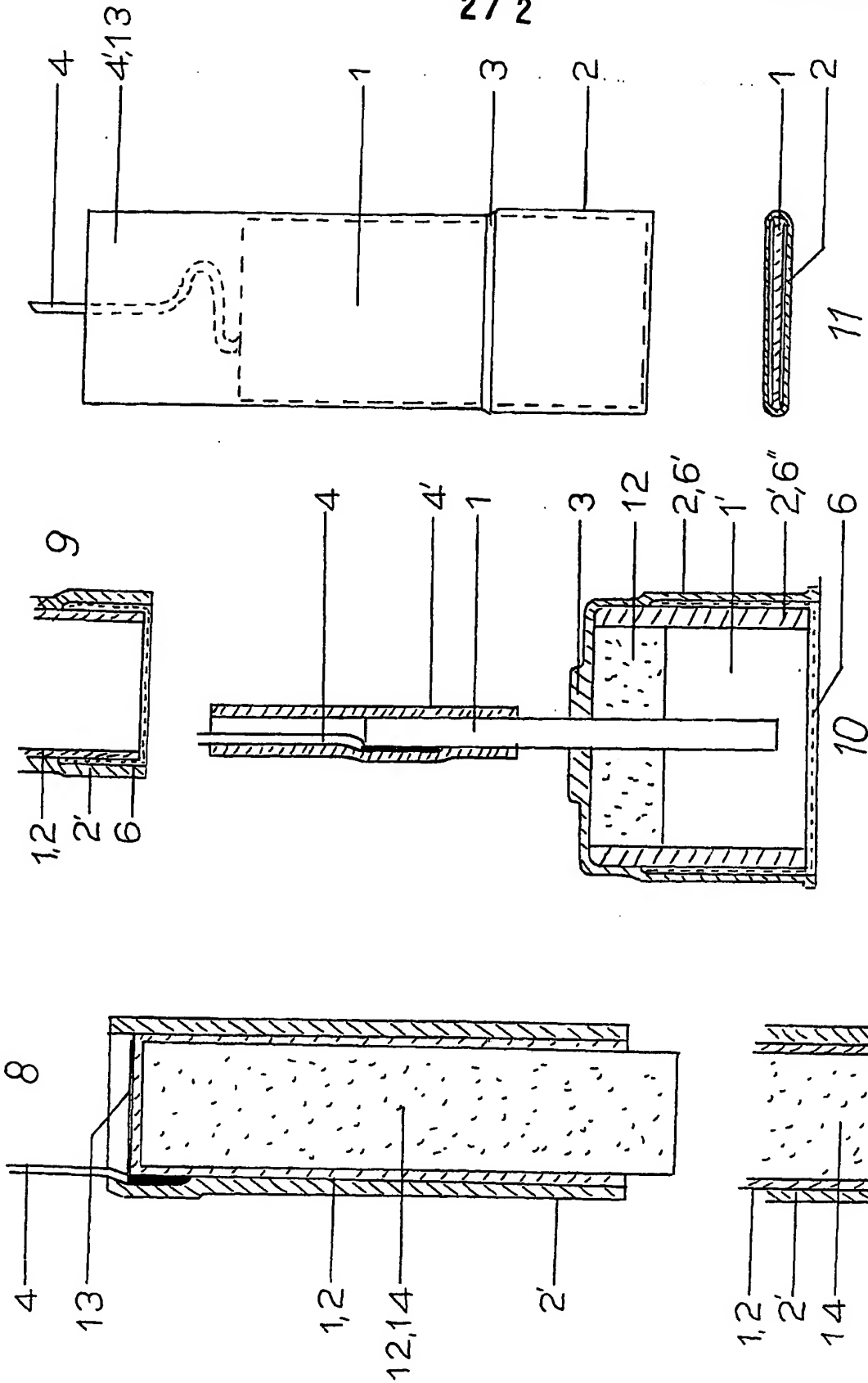
33. Handelektrode nach den Ansprüchen 10, 14 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß das becherförmige Elektrolytgefäß aus Weichgummi mit stramm eingeführtem Zinkdraht einen eingepaßten steiferen Schlauch, z.B. aus Weichpolyvinylchlorid, aufweist, dessen Mundstück gegenüber dem Mundstück des Gummibeckers etwas zurückspringt, und der mit der inneren Gummibeckerswand einen Spalt bildet, daß vorzugsweise auf dem Beckerboden eine Scheibe aus weich-elastischem Moosgummi liegt, daß der übrige Schlauchraum bis zu seiner Mundstückskante prall mit körnigem Zink gefüllt ist, daß dessen überstehender Rand in den Spalt hineingezwängt und damit fixiert ist.
34. Handelektrode nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß der eingepaßte Schlauch durch einen eingepaßten Gummibecker ersetzt ist.
35. Elektrode nach den Ansprüchen 10, 12, 18, 8, dadurch gekennzeichnet, daß über einen Zinkbecher als Elektrolytgefäß in seiner ganzen Länge ein Schlauch oder mehrere Schlauchteile stramm übergezogen ist, der erstens den Zinkbecher nach außen elektrisch isoliert, zweitens das über den Beckerrand etwas vorspringende Reibemundstück bildet, das auch zur Fixierung eines Separators dienen kann, und drittens die Kontaktierung mit der Zuleitung nach Anspruch 36 ermöglicht.
36. Handelektroden nach den Ansprüchen 10 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die zylindrische, insbesondere drahtförmige oder becherförmige Zinkelektrode oder der Zuleitung mit der Zuleitungslitze verbunden wird durch einen Schlauch, der über das abisolierte Ende der Litze und das Zink bzw. der Zwischenzuleitung stramm übergestülpt wird, und der im Falle des Zinkdrahtes in seiner Verlängerung als flexible Stütze für die nach außen fortlaufende Litze dienen kann.
37. Handelektrode nach den Ansprüchen 21 bis 23 und 36, dadurch gekennzeichnet, daß Becher und Schläuche einen einheitlichen Formkörper darstellen, in dem der Zinkdraht schwer verschlebbbar eingedichtet ist, vorzugsweise mittels Dichtungslippen im Formkörper.
38. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Handelektroden zwecks Bearbeitung größerer, auch gewellter und gekrümmter Flächen gebündelt werden, und daß die Bündelung eine Parallelbeweglichkeit der Einzelelektroden zulassen kann, vorzugsweise durch nicht zu stramme Gummibänder.
39. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Handelektrode so auf die zu verzinkende Fläche aufgesetzt und gegebenenfalls bewegt wird, daß das bei der Elektrolyse entstehende Gas entweder nach außen abziehen oder sich im mundstücksfernen Gefäßteil der Elektrode sammeln kann.
40. Verfahren und Elektroden nach den Ansprüchen 1 bis 39, , dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkteile aus Feinzink oder/und aus unreinem Zink oder/und aus legiertem Zink sind.
41. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß mit wäßrigem Ammoniak von 5 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise zirka 10 Gew.-% bei Stromdichten von 1 bis 100 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 bis 50 A/dm<sup>2</sup> Zinkstirnfläche, einem Abstand zwischen Mundstücksrund und Zink von 0,1 bis 25 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 mm bei Separatorbetrieb und bei der Kapillarspaltelektrode (Anspruch 26) und zirka 3 mm bei freiem Mundstück, und bei Spannungen von vorzugsweise um 12 Volt gearbeitet wird.

42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrodenabstand je nach der angelegten elektrischen Spannung so eingestellt wird, daß die gewünschte elektrische Stromdichte erreicht wird und kein Vorwiderstand erforderlich ist.
43. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der z.B. für das Reparaturverzinken am Kraftfahrzeug mit dessen Stromquelle erforderliche lange Leitungsdraht ganz oder teilweise aus isoliertem elektrischem Widerstandsdraht besteht, um einen besonderen Vorwiderstand einzusparen.
44. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Verzinkung nach Beendigung der Elektrolyse nicht abgewaschen sondern nur trockengewischt oder an der Luft getrocknet wird.
45. Verzinkung auf Eisen und Zink hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß sie von festhaftender, deckender, mit Stahlstichel ritzbarer, weitgehend metallischer, makroskopisch an der Oberfläche meist glatter und matter, durch kräftiges Reiben mit Stahlwerkzeug zum Glanz kommender und solcher nur mikroskopisch rauher Beschaffenheit ist, daß sie von Lacken auf Wasser- und Lösungsmittelbasis penetrierend benetzt wird, und daß die Lacke -ebenso Schmelz- und Sinterlackschichten - dadurch gut verankert sind und keiner weiteren Grundierung bedürfen.
46. Verfahren und Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf das Verzinken von verzinktem Eisen, Kupfer, Nickel und Zinn angewendet werden.
47. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die erzielten Verzinkungen als Gleitmittel oder/und Gleitmittelträger für mechanische Verformungen angewendet werden.
48. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit Zinkphosphat beschichtetes Eisen wie unbeschichtetes, metallisches Eisen behandelt wird, d.h. ohne vorherige mechanische Entfernung der Phosphatbeschichtung.
49. Verfahren und Vorrichtungen nach den Ansprüchen 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß ein ammoniakalischer Elektrolyt angewandt wird, der außer Zinkamminohydroxiden auch Nickelamminohydroxid und/oder Kupferamminohydroxid enthält.



ERSATZBLATT

2 / 2



ERSATZBLATT